ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 31 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.

mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 117 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen.

Seite

Kienitz, H. und **Rombock, Lucia,** Über eine Mikrobestimmung des Rhodiums mit Thionalid 241

Kraus, R., Die Verpuffung mit Natriumsuperoxyd als einfaches analytisches Verfahren zur Bestimmung von Halogen, Schwefel und anderen Bestandteilen in organischen Stoffen 243

Claassen, A., Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure 252

Arbatsky, I. W., Nomogramme für die Titration von Carbonaten (mit 2 Abbildungen) 261

Šandera, K. und **Sommer, E.,** Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse (mit 1 Abbildung) 265

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Nachweis und Bestimmung des Wismuts (M. W. Gaptschenko und O. G. Scheinziss. B. Naiman. J. V. Dubský und A. Okáč. H. R. Fitter. Ch. L. Tseng und L. Wang) . . . 268

Beryllium (A. W. Nowosselowa und O. I. Worobjewa. T. Akiyama und Y. Mine) 270

Cer (F. M. Schemjakin und W. A. Wolkowa) 270

Erdalkalien (Ph. J. Elving und E. R. Caley. W. K. Solotuchin. P. N. Grigorjew. M. G. Wolf. O. Brill. L. Hackspill und A. P. Kieffer. E. Stempfel) 270

Fortsetzung III. Umschlagseite

Über eine Mikrobestimmung des Rhodiums mit Thionalid.

Von

Hermann Kienitz und **Lucia Rombock.**

[Eingegangen am 26. Mai 1939.]

Mit den Platinmetallen gibt Thionalid in saurer, in neutraler und in ammoniakalischer Lösung stets eine Fällung; diese ist bei Ruthenium und Osmium braun, bei Rhodium orange, bei Palladium gelb und bei Iridium und Platin schwach gelblich gefärbt. Ein Zusatz von Weinsäure oder Kaliumrhodanid verändert die Fällungen nicht. Zum qualitativen Nachweis der Platinmetalle nebeneinander eignet sich demnach Thionalid nicht. Die Möglichkeit der quantitativen Einzelbestimmung von Platin und Palladium mit Thionalid ist von Richard Berg und W. Roebling[1]) schon angegeben worden; es gelingt aber auch ohne weiteres mit diesem Fällungsmittel die Bestimmung des Rhodiums. Werden Rhodiumsalzlösungen mit einer essigsauren Thionalidlösung versetzt, so bildet sich nach kurzem Aufkochen ein orangefarbener Niederschlag, der selbst in konz. Salzsäure kaum löslich ist[2]).

Eine Analyse des aus Rhodiumchloridlösung ausgefällten Niederschlages ergab eine Zusammensetzung von etwa $Rh(Thionalid)_3 \cdot RhCl_3$; das Rhodiumthionalid lagert veränderliche Mengen von Rhodiumchlorid an. Diese Anlagerung kann vermieden werden, wenn man die zu untersuchende chloridhaltige Lösung mit Schwefelsäure abraucht oder, wenn möglich, gleich von chloridfreier Lösung ausgeht. Die gelbe Fällung hat dann genau die Zusammensetzung $Rh(C_{12}H_{10}NOS)_3$.

Als Sulfhydrylverbindung läßt sich das Thionalid durch Oxydationsmittel, z. B. Jod, sehr leicht in ein Disulfid überführen. Diese Reaktion läßt sich nach Berg und Roebling zu einer titrimetrischen Bestimmung der Thionalidkomplexe verwenden. Das von ihnen für die Kupferbestimmung[3]) angegebene Verfahren ist wegen der Unlöslichkeit des Rhodiumthionalids in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 403 (1935); Angew. Chem. **48**, 430, 597 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 204, 205, 207 (1938/39). — [2]) In Gegenwart von konz. Salzsäure fällt Iridium je nach der Konzentration entweder gar nicht oder nur sehr schwer, eine quantitative Trennung Rhodium-Iridium ließ sich aber nicht erreichen. — [3]) Richard Berg und W. Roebling, Angew. Chem. **48**, 598 (1935); vgl. diese Ztschrft. **115**, 207 (1938/39).

Methylalkohol nicht auf die Rhodiumbestimmung sinngemäß zu übertragen. Es wurde daher folgendermaßen verfahren:

Die chloridfreie rhodiumhaltige Lösung (etwa 30—50 *ccm* mit 0,25—10,0 *mg* Rh) wird mit einem Überschuß einer 1—2%igen Lösung von Thionalid in Eisessig versetzt. Beim Aufkochen fällt das orangegelbe Rhodiumthionalid aus, das noch heiß abfiltriert und mit einigen Kubikzentimetern Eisessig ausgewaschen wird. Der Thionalidüberschuß im Filtrat wird mit Jod titriert und ein kleiner Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Gleich nach der Bestimmung wird der genaue Thionalidgehalt der Reagenslösung in der gleichen Weise mit Jod und Thiosulfat festgelegt. Sämtliche Titrationen wurden mit Mikrobüretten nach F. Friedrichs[1]) ausgeführt.

Beleganalysen: Sorgfältig gereinigtes Natriumhexanitritorhodiat ($Na_3[Rh(NO_2)_6]$) wurde eingewogen und mit halb konz. Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht, die zurückbleibende Krystallmasse (Natriumrhodiumsulfat) in Wasser gelöst und in einem Meßkolben auf 50 *ccm* aufgefüllt; von dieser Lösung wurden wechselnde Mengen abpipettiert; das Rhodium wurde in der beschriebenen Weise bestimmt.

Einwage	Rh/*ccm*	abpipettiert	Rhodium		Fehler	
			berechnet	gefunden		
mg/50 *ccm*	*mg*	*ccm*	*mg*	*mg*	*mg*	%
54,82	0,252	1,0	0,252	0,249	— 0,003	1,19
„	„	1,0	0,252	0,253	+ 0,001	0,39
„	„	15,0	3,778	3,755	— 0,023	0,61
105,61	0,485	2,0	0,970	0,976	+ 0,006	0,62
„	„	15,0	7,278	7,289	+ 0,011	0,15

Beispiel für die Berechnung: Zu der rhodiumhaltigen Lösung wurde 1 *ccm* 0,1 n-Thionalidlösung gegeben; dann wurde wie oben beschrieben aufgekocht und filtriert; zu dem Filtrat wurden hierauf 20,000 *ccm* 0,01 n-Jodlösung zugegeben. Der Jodüberschuß wurde mit 6,223 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Jodlösung hatte einen Titer von 0,9313, die Thiosulfatlösung einen solchen von 1,1504. Zum Zurücktitrieren des Thionalidüberschusses waren demnach an Kubikzentimetern 0,01 n-Jodlösung notwendig:

$A \cdot T_J - B \cdot T_{S_2O_3} = 20{,}000 \cdot 0{,}9313 - 6{,}223 \cdot 1{,}1504 = 11{,}467$ *ccm*.

Zur Kontrolle der Thionalidlösung wurde 1 *ccm* der Lösung mit 20,000 *ccm* Jodlösung versetzt und der Jodüberschuß wie oben zurücktitriert, wozu 5,730 *ccm* Thiosulfatlösung notwendig waren. Zum Titrieren des Thionalids wurden demnach

[1]) Vgl. diese Ztschrft 77, 53 (1929); 89, 219 (1932).

$a \cdot T_J - b \cdot T_{S_2O_3} = 20{,}000 \cdot 0{,}9313 - 5{,}730 \cdot 1{,}1504 = 12{,}034$ *ccm* 0,01 n-Jodlösung verbraucht. Die Differenz des Jodverbrauches

$$(12{,}034 - 11{,}467 = 0{,}567 \text{ } ccm)$$

ist dann dem Rhodiumgehalt der Lösung äquivalent, 1 *ccm* 0,01 n-Jodlösung entspricht 0,343 Rh; demnach enthielt die als Beispiel gewählte Lösung $0{,}567 \cdot 0{,}343 = 0{,}194$ *mg* Rhodium. Wählt man wie hier die bei der Titration und der Kontrollbestimmung zugefügten Jodmengen gleich groß, so vereinfacht sich die Rechnung, indem der Rhodiumgehalt dann einfach der Differenz des Thiosulfatverbrauches äquivalent ist.

Der relative Fehler der Bestimmungen liegt unter 1%, so daß dieses Verfahren der Einfachheit wegen trotz dem vielleicht etwas größeren relativen Fehler neben den anderen Bestimmungsverfahren seine Berechtigung haben dürfte.

Breslau, Allgemeines chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Die „Verpuffung mit Natriumsuperoxyd" als einfaches analytisches Verfahren zur Bestimmung von Halogen, Schwefel und anderen Bestandteilen in organischen Stoffen.

Von

Dr. R. Kraus.

Mitteilung aus dem analytischen Laboratorium der chemischen Werke Aussig-Falkenau, Werk Aussig.

[Eingegangen am 3. Juni 1939.]

Vorbemerkungen.

Das „Natriumsuperoxyd-Verfahren" zur Halogen- oder Schwefelbestimmung in organischen Substanzen ist jedem Analytiker bekannt. Es wird beispielsweise nach Th. A. Warunis[1]) wie folgt gehandhabt: „0,2—0,3 *g* Substanz werden mit 10 *g* feingepulvertem Kaliumhydroxyd + 5 *g* Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel zuerst bei 75° bis höchstens 85° im Trockenschrank getrocknet, dann über kleiner Flamme langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung sorgfältig mit Salpetersäure angesäuert und das Halogen als Silbersalz abgeschieden. Man filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht das Silberhalogenid in der üblichen Weise aus, trocknet es bei 130—160° und wägt."

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **51**, 508 (1912); F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Quantitative Analyse, 11. Aufl., S. 280, 281 (1923).

Man fragt sich unwillkürlich, warum diese einfache und rasche Methode nicht allgemein in Industrielaboratorien eingeführt ist, um das umständliche und zeitraubende Carius-Verfahren wenigstens bei der Analyse fester Substanzen zu verdrängen. Dies um so mehr, als das Natriumsuperoxyd ein bedeutend kräftigeres Verbrennungsmittel für organische Substanzen ist als die rauchende Salpetersäure des Carius-Aufschlusses. Wir haben organische Substanzen, und zwar technische Chlortoluidine, zur Analyse erhalten, in denen das Halogen selbst nach 10stündigem Carius-Aufschluß im Bombenrohr bei 340° nicht vollständig erfaßt werden konnte. Dieselben Substanzen konnten unter gewissen Bedingungen (s. d.) mit Natriumsuperoxyd restlos verbrannt werden.

Nach dem Schrifttum der letzten Jahre ist man aber dem Natriumsuperoxyd-Verfahren insofern ausgewichen, als man Methoden entwickelt hat, die auf eine saubere Verbrennung der Substanzen im Sauerstoff- oder Luftstrom in besonderen Apparaten hinauslaufen[1]).

Der Grund hierfür war vornehmlich in der großen Aggressivität des Natriumsuperoxyds zu suchen. Seiner Schmelze hält kein Material stand. Porzellan- und Quarztiegel werden zerstört, aus Eisen- und Nickeltiegeln große Metallmengen herausgelöst, Silber- und auch Platintiegel werden stark angegriffen. Tiegel aus besonderem Material, wie z. B. Zirkontiegel, sind wohl widerstandsfähiger, unterliegen aber trotzdem einem nicht geringen Verschleiß und kommen wegen ihres hohen Preises für laufende Reihenbestimmungen nicht in Frage. Man konnte das Natriumsuperoxyd mit Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder Magnesiumoxyd vermischen, um seine Aggressivität herabzusetzen, mußte aber dann die verminderte Oxydationsfähigkeit der so verdünnten Schmelze in Kauf nehmen. Griff man dann zu den billigen Eisentiegeln, so wurde der Analysengang mit großen, aus dem Tiegel stammenden Ferrihydroxydmengen belastet, die meist nach doppelter Umfällung abgeschieden werden mußten, da sie den zu bestimmenden Anteil adsorptiv festhielten. Damit aber ging der Vorteil der Einfachheit des Verfahrens verloren.

Die Natriumsuperoxyd-Methode gibt jedoch ein anderes Bild, wenn man die organische Substanz nicht in einem längeren Schmelzvorgang, sondern explosionsartig, ohne vollständiges Niederschmelzen des Reaktionsgutes, verbrennt. Auf diesem als „Verpuffung“ zu bezeichnenden Vorgang beruht das „Natriumsuperoxyd-Verfahren“ von H. H. Prings-heim[2]): „Ein Gemisch von 0,2 *g* Substanz und einer vielfachen Menge

[1]) W. Grote und H. Krekeler, Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934). — [2]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, IV., 8. Aufl., S. 681 (1933); vgl. diese Ztschrft. **44**, 317 (1905).

Natriumsuperoxyd wird in einem in kaltes destilliertes Wasser gestellten Stahltiegel mit durchlöchertem Deckel durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes entzündet. Nach der Reaktion muß die Masse völlig durchgeschmolzen sein, sonst war zu viel oder zu wenig Peroxyd vorhanden; zu lebhafte Verbrennung läßt sich durch Zusatz von 50% trockener Soda verhüten."

Diese Verpuffung mag manchen, an sauberes, analytisches Arbeiten gewöhnten Analytiker zunächst abgeschreckt haben, da sie manchmal mit einer Rauchentwicklung verbunden ist, die den Analytiker den Verdacht von Substanzverlusten nicht loswerden läßt. Es sei jedoch vorausgeschickt, daß die geringe Rauchentwicklung, wie Hunderte unserer Analysen bewiesen haben, keinen analytisch erfaßbaren Verlust an dem zu bestimmenden Anteil, beispielsweise Halogen, bedeutet, da der Rauch nur aus dem Natriumsuperoxyd-Überschuß, mit dem das Reaktionsgut zu bedecken ist, gebildet wird. Die Reaktionsmasse selbst ist nach der Verpuffung zusammengeschmolzen oder zumindest zusammengesintert und enthält alles Halogen.

Der große Vorteil der Verpuffung liegt in der Zusammendrängung der Verbrennung in eine so kurze Zeitspanne, daß zwar eine hohe lokale Temperatursteigerung der Reaktionsmasse und damit eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz unter Bindung ihrer Bestandteile, jedoch kein nennenswerter Angriff des Tiegels erfolgt. Ein Niederschmelzen des Reaktionsgutes, das den Tiegel rasch zerstören würde, ist nicht mehr nötig.

Die Zündung mit dem Eisennagel nach Pringsheim haben wir verlassen, da es vorgekommen ist, daß das an sich kalte Reaktionsgemisch nur an der Stelle zur Verbrennung gelangte, wo der glühende Eisennagel eintauchte. Man mußte dann erst wieder die geeignete Mischung suchen, die gänzlich verpuffte. Von diesen Zufälligkeiten macht man sich unabhängig, wenn man den bedeckten Tiegel samt Inhalt vor der Verpuffung gleichmäßig durchwärmt. Auch das lästige Abspülen des Eisennagels, an dem die Schmelze gewöhnlich in Krusten hängen bleibt, fällt dann weg.

Wir haben die Verpuffungsmethode so entwickelt, daß wir möglichst ohne Zuhilfenahme eines die Verpuffung mildernden Verdünnungsmittels (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Magnesiumoxyd usw.) verbrennen können. Ist die organische Substanz so beschaffen, daß sie in Mischung mit der gewöhnlichen Natriumsuperoxydmenge zu stark reagiert, beispielsweise bei der Verpuffung herausspritzt, so mildern wir den Verpuffungsvorgang durch Anwendung einer größeren Natriumsuperoxydmenge, d. h. wir verdünnen mit dem Natriumsuperoxyd selbst, ebenso wie man die Explosionsfähigkeit eines Gasgemisches durch bedeutenden Sauerstoffüberschuß herabsetzt. Eine Ausnahme bilden jene Stoffe, die

schon beim Verreiben, ja selbst bei der bloßen Berührung mit Natriumsuperoxyd verpuffen. In diesem Fall führt keine physikalische Verdünnung mehr zum Ziel. Man schmelze dann die Einwage zuerst mit Kalium-Natriumcarbonat nieder und oxydiere diese Schmelze nachher mit Natriumsuperoxyd, muß aber dabei einen erheblichen Angriff des Nickeltiegels in Kauf nehmen.

Bei schwer verbrennlichen Stoffen wiederum kann die Verpuffung durch Zumischung einer leicht verbrennlichen Substanz, die den zu suchenden Anteil nicht enthält, gefördert werden.

Einzelheiten zur Durchführung des Verfahrens.

Tiegelmaterial. Man verwende Nickeltiegel. Eisentiegel werden selbst bei einwandfreier Verpuffung noch so stark angegriffen, daß die Halogentitration nach Volhard, nämlich die Erkennung des Umschlages in Ferrirhodanid-Rot, durch das gelbe EisenIII-Ion beeinträchtigt wird. Nickeltiegel werden zwar auch etwas angegriffen, doch ist die mitgelöste NickelII-Menge so gering, daß die Volhard-Titration nicht gestört wird.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, schwachwandige Nickeltiegel mit 0,75 *mm* Wandstärke zu benutzen, da die Korrosion stets am Tiegelboden einsetzt, der nach einiger Zeit porös und schließlich rissig wird; dieses Rissigwerden des Tiegelbodens tritt auch bei starkwandigen Tiegeln mit 1 *mm* Wandstärke in dem Maße auf, daß sich der Verschleiß gegenüber den schwachwandigen Tiegeln kaum verringert. Der Tiegelmantel ist in allen Fällen fast unversehrt, wenn der Boden schon durchlöchert ist. Unsere Tiegel sind 45 *mm* hoch, haben 52 *mm* oberen Durchmesser, einen mit einem Loch von 3—4 *mm* Durchmesser versehenen Deckel und mit diesem ein Gewicht von etwa 45 *g*. Sie halten bis 20 gewöhnliche Aufschlüsse aus.

Vorgang der Chlorbestimmung einer normal verpuffenden organischen Substanz.

Die Einwage — gewöhnlich 0,2 *g* — wird aus dem Wägeschiffchen in den Nickeltiegel gespült und darin mittels Glasstabes mit 7 *g* Natriumsuperoxyd (Merck) möglichst innig vermischt, wobei das Auge durch Brille oder Schild geschützt wird. Bei unbekannten Substanzen halte man den Tiegel während des Vermischens mittels Zange mit der linken Hand etwas von sich weg, während man mit der behandschuhten Rechten das Umrühren besorgt. Je gleichmäßiger die Mischung durchgeführt wird, desto besser vollzieht sich die Verpuffung. Hierauf wird der Glasstab abgepinselt und die Mischung durch leichtes Aufklopfen des Tiegels auf dem Tiegelboden zusammengeschichtet. Der Tiegelmantel soll rein bleiben. Nun bedeckt man die Mischung mit einer gleichmäßigen, wenige Millimeter hohen Natriumsuperoxydschicht, wozu etwa 5 *g* ausreichen,

verschließt den Tiegel mit dem gelochten Deckel, beschwert diesen durch einen etwa 150 *g* schweren Bleiklumpen und stellt das Ganze über dem Méker brenner auf ein Tondreieck. Man erhitzt zunächst über kleiner Flamme bis zum Eintritt der Verpuffung, was nach $^1/_4$—$^1/_2$ Min. der Fall sein soll[1]), stellt den Brenner während der Verpuffung weg und erhitzt dann noch $^1/_4$ Min. (nicht länger) über voller Flamme, die Tiegel samt Deckel gleichmäßig einhüllen soll. Die Verpuffung ist am Aufleuchten der Reaktionsmasse, am Geräusch und gegebenenfalls an einer geringen Rauchentwicklung erkennbar. Nach der Verpuffung ist die Natriumsuperoxyd-Deckschicht gewöhnlich nur schwach zusammengesintert oder sogar noch pulverig, das Reaktionsgemisch unter dieser Schicht jedoch geschmolzen. Tiegelwände und -deckel sind höchstens schwach angespritzt. Nun spült man den Deckel mit destilliertem Wasser in ein mit 100 *ccm* destilliertem Wasser beschicktes 750 *ccm*-Becherglas ab und setzt dann den noch heißen Tiegel in dieses hinein. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas, bringt den Tiegel durch leichtes Schwenken des Becherglases zum Umfallen, wartet die stürmische Auflösung des überschüssigen Natriumsuperoxyds ab, kocht dann das Ganze zur Beseitigung etwa noch vorhandener Krusten kurz auf, nimmt den Tiegel heraus, spült ihn ab (50 *ccm* Waschwasser genügen) und kocht 5 Min. zwecks Austreibung des Sauerstoffüberschusses. Die alkalische Aufschlußlösung ist durch etwas Nickelhydroxyd getrübt. Manchmal noch vereinzelt vorhandene Kohleteilchen beeinflussen das Ergebnis nicht. Größere Mengen unverbrannter Substanzteilchen hingegen deuten auf ungenügende Durchmischung der Einwage mit Natriumsuperoxyd; in diesem Fall ist der Aufschluß zu verwerfen. Nun setze man vor dem Ansäuern stets ein die Halogensauerstoffsäuren zerstörendes Reduktionsmittel zu, da sonst Halogenverluste eintreten; Ferrosulfat ist dazu weniger geeignet als Natriumsulfitlösung. Wir verwenden dazu eine aus Merckschem Natriumsulfit pro analysi ($Na_2SO_3 . 7\ H_2O$) frisch bereitete kaltgesättigte Lösung. Es hat sich weiter als zweckmäßig erwiesen, die gemessene 0,1 n-Silbernitratlösung im Überschuß ebenfalls vor dem Ansäuern zuzusetzen, um alles Halogen zu binden. Man gibt daher 3 *ccm* kaltgesättigte Natriumsulfitlösung hinzu, stellt 1 Min. auf das Wasserbad, läßt zu der heißen Lösung aus der Bürette einen gemessenen Überschuß an 0,1 n-Silbernitratlösung zufließen und schüttelt um. Es scheidet sich braunes Silberoxyd aus. Erst jetzt wird mit kalter, verdünnter Salpetersäure (etwa 500 *g* HNO_3/l) anteilweise bis zur Rotfärbung eines Streifens blauen Lackmuspapieres neutralisiert; dann werden noch 5 *ccm* Salpetersäure zugefügt. Im ganzen benötigt man etwa 50 *ccm* Salpetersäure (rund 0,4 Äquivalente HNO_3 für rund 0,3 Äquivalente Na_2O_2). Während

[1]) Schwachwandige Tiegel lassen sich rascher und gleichmäßiger auf die Zündtemperatur bringen als starkwandige.

der Neutralisation verschwindet das braune Silberoxyd und es bleibt schmutzigweißes Chlorsilber zurück; kurz nach dem Ansäuern entweicht Schwefeldioxyd, herrührend vom überschüssigen Natriumsulfit. Man kocht bis zum Zusammenballen des Niederschlags (10 Min.) und kühlt vollständig ab. In der auf etwa 300 *ccm* angewachsenen kalten Lösung wird der Überschuß an Silber-Ion in der üblichen Weise nach EisenIII-Zusatz nach Volhard mit 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung zurücktitriert. Der Umschlag (schwache Gelbfärbung) ist gut zu erkennen, die Titration auf 1 Tropfen genau.

Brom-Ion wird wie Chlor-Ion bestimmt; bei der Jodbestimmung nach Volhard beachte man die dort angegebene Vorsichtsmaßregel[1]).

Die einzelne Halogenbestimmung dauert weniger als 1 Stde. Der Vorteil des Verfahrens kommt vornehmlich bei Reihenanalysen zum Ausdruck, da die Mischungen in den Tiegeln ohne besondere Apparaturen und Wartung nacheinander aufgearbeitet werden können.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Zur Schwefelbestimmung säure man die alkalische Aufschlußlösung ohne Natriumsulfitzusatz unmittelbar mit Salzsäure an, koche, bis Methylorange nicht mehr zerstört wird, und fälle wie üblich mit Bariumchlorid. Zur Phosphorbestimmung wird mit Salpetersäure zwecks Fällung als Ammoniumphosphormolybdat angesäuert.

Grenzen der Anwendbarkeit der Methode.

Die Einwage passe man der geforderten Genauigkeit an; sie soll aber nicht über 0,5 *g* betragen, da das Gemisch sonst zu heftig reagiert.

Chlor: Arbeitet man mit der gewöhnlichen Einwage von 0,2 *g*, so werden bei einem Gehalt von 50% Cl 28,20 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung verbraucht; 1 Tropfen von 0,05 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 0,089% Cl. Die absolute Fehlerstreuung beträgt demnach etwa $\pm 0{,}1\%$ Cl, d. s. $\pm 0{,}2\%$ des Wertes. Bei 5% Cl steigt die Fehlerstreuung auf $\pm 2\%$ des Wertes. In diesem Falle ist die gravimetrische Chlorbestimmung genauer, da 0,0404 *g* AgCl zur Auswage gelangen (Blindprobe 0,0004 *g*). Bei 0,5% Cl und 0,2 *g* Einwage ist die Chlorbestimmung unter Berücksichtigung der Blindprobe gravimetrisch nur noch mit Hilfe der Mikrowaage durchzuführen. Es gelangen 0,00404 *g* AgCl zur Auswage.

Die Blindprobe zeigt praktisch das mit dem Natriumsuperoxyd eingebrachte Chlor an. Das von der Firma Merck in braunen Flaschen pro analysi gelieferte Produkt wäre nun mit dem angegebenen Höchstgehalt von 0,02% Cl in vielen Fällen nicht mehr verwendbar, da die Blindprobe

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 18, 271, 277 (1879); F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Quantitative Analyse, 11. Aufl., S. 617 (1923).

bei 0,2 *g* Einwage und 12 *g* Natriumsuperoxyd schon 1,2% Cl ausmachen würde! Tatsächlich liegt der Chlorgehalt der letzten Sendungen des Merckschen Natriumsuperoxyds bei 0,0009% (Mikroanalyse), d. h. die Blindprobe ergibt bei 0,2 *g* Einwage nur 0,05% Cl.

Sind jedoch nur 0,05% Cl in der Probe vorhanden, so kann die Natriumsuperoxyd-Methode nicht mehr angewendet werden, da der Chlorgehalt der Blindprobe von derselben Größenordnung ist. In diesem Fall nehmen wir die Verpuffung von etwa 1 *g* Substanz unter Sauerstoffdruck in der Calorimeterbombe über Wasserstoffsuperoxydlösung vor und bestimmen das Chlor auf mikrogravimetrischem Weg.

Schwefel: Bei 0,2 *g* Einwage und 5% S gelangen 0,0728 *g* $BaSO_4$ (Makrowaage), bei 0,5% S 0,00728 *g* $BaSO_4$ (Mikrowaage!) zur Auswage.

Blindprobe: Das Mercksche Natriumsuperoxyd pro analysi der letzten Sendungen enthielt 0,002% S (Höchstgehalt wird mit 0,001% SO_4 angegeben); dies macht bei 0,2 *g* Einwage 0,12% S aus. Wir verwenden deshalb das Natriumsuperoxyd-Verfahren unter steter Berücksichtigung der Blindprobe nur bis zu einem Gehalt von etwa 1% S.

Beleganalysen.

Da die an zahllosen technischen Produkten gefundenen Analysenergebnisse hier nicht wiedergegeben werden können, analysierten wir Chlor, Brom und schwefelhaltige „chemisch reine Substanzen für analytische Zwecke", von denen man voraussetzen darf, daß sie die formelmäßige Zusammensetzung besitzen. Halogen wurde, wie angegeben, durch Makrotitration mit 0,1 n-Silbernitratlösung, Schwefel durch Wägung als Bariumsulfat ermittelt.

Die vom Angriff des Tiegels herrührende geringe Nickelmenge wurde zur Schwefelbestimmung nicht entfernt.

Man findet bei jenen Präparaten, die sich beim Lagern nicht durch Wasserabgabe verändern können, die den theoretischen Gehalten entsprechenden Werte innerhalb der in der analytischen Praxis üblichen Fehlerstreuung.

Verpuffung flüssiger Substanzen.

Das bisher beschriebene Verfahren bezieht sich nur auf feinpulverige, feste Stoffe. Schmierige oder dickflüssige Substanzen, z. B. Teer, wäge man im Tiegel selbst ein und vermische sie mittels Glasstabs zuerst mit möglichst wenig Magnesiumoxyd, bevor man wie üblich weiter verfährt. Wir bestimmen aber z. B. den Schwefelgehalt von Teeren gewöhnlich in der Calorimeterbombe.

Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt werden nach einer vom Arbeitskameraden Karl Grolms erprobten Methode wie folgt behandelt: Man legt ein kleines rundes Filter in den Tiegel ein, das gerade den Tiegelboden bedeckt, wägt Tiegel und Filter, bringt dann mittels einer zu einer

Substanz	Formel	Gehalt theoretisch	Gehalt gefunden Einzelwerte	Gehalt gefunden Mittelwert
Benzolsulfochlorid für wissenschaftliche Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$C_6H_5 . SO_2Cl$ Mol. Gew. 176,56	20,08% Cl	20,10% Cl	20,10% Cl
		18,16% S	18,14% S 18,12% S	18,13% S
Toluolsulfochlorid para, reinst, für wissenschaftliche Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$CH_3 . C_6H_4 . SO_2Cl$ Mol. Gew. 190,57	18,60% Cl	18,53% Cl 18,44% Cl 18,53% Cl	18,50% Cl
		16,82% S	16,89% S 16,65% S	16,77% S
Chlordinitrobenzol für analytische Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$C_6H_3(NO_2)_2Cl$ Mol. Gew. 202,50	17,51% Cl	17,55% Cl 17,64% Cl	17,60% Cl
Sulfanilsäure für analytische Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$C_6H_4(NH_2)^1(SO_3H)^4$ + etwa $1\,H_2O$ Mol. Gew. 173,12 (H_2O-frei)	18,53% S (wasserfrei)	18,41% S 18,36% S	18,39% S*
Naphtionsäure für analytische Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$C_{10}H_6NH_2 . SO_3H$ Mol. Gew. 223,18	14,36% S	14,42% S 14,42% S	14,42% S

5,7-Dibrom-8-oxychinolin (Reagens) (Schering-Kahlbaum)	$C_6H \cdot Br_2 \cdot OH \cdot C_3H_3N$ Mol. Gew. 302,88	52,77% Br	52,73% Br 52,73% Br	52,73% Br
Diphenylthiocarbazon für analytische Zwecke (Schering-Kahlbaum)	$CS\begin{matrix}NH \cdot NH \cdot C_6H_5\\ N = N \cdot C_6H_5\end{matrix}$ Mol. Gew. 256,21	12,52% S	12,53% S 12,70% S	12,62% S
Trichlorphenol 2:4:6 gereinigt (Schering-Kahlbaum)	$C_6H_2 \cdot OH \cdot Cl_3$ Mol. Gew. 197,39	53,89% Cl	53,90% Cl 53,99% Cl 53,90% Cl	53,93% Cl
Thionalid (Schering-Kahlbaum)	$CH_2(SH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ Mol. Gew. 217,20	14,76% S	14,76% S 14,84% S	14,80% S
β-Naphthalinsulfosäure (Merck)	$C_{10}H_7 \cdot SO_3H + 3H_2O$ Mol. Gew. 262,22	12,23% S	12,91% S 12,97% S	12,94% S **
Phenylhydrazinhydrochlorid (Reag. DAB VI) (Schering-Kahlbaum)	$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ Mol. Gew. 144,55	24,53% Cl	24,30% Cl 24,30% Cl	24,30% Cl

* Das Präparat enthält offenbar weniger Wasser, als der Angabe „+ etwa 1 H_2O" entsprechen würde, ist aber nicht gänzlich wasserfrei.

** Das Präparat enthält vermutlich etwas weniger Wasser als der Formel entspricht.

Spitze ausgezogenen Glasröhre etwa 5 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit (0,1—0,2 *g* Einwage) auf das Filter und wägt zurück. Hierauf legt man noch ein zweites Filter auf und überdeckt mit etwa 5 *g* Natriumsuperoxyd. Ist die Verpuffung zu heftig, so bestreue man die Filter vor dem Natriumsuperoxydzusatz mit einer dünnen Schicht Kalium-Natriumcarbonat.

Nach diesem Verfahren wurde das in obiger Tabelle angeführte Benzolsulfochlorid analysiert; es lieferte auch bei Chlortoluidinen sehr gut übereinstimmende Werte, wo der Carius-Aufschluß versagt hatte (vgl. Vorbemerkungen). Das Verfahren ist immer dann anwendbar, wenn der Dampfdruck der Probe die Einwage im offenen Tiegel zuläßt und der „Verpuffungszündpunkt" unter der Siedetemperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit liegt (Siedetemperatur über 200°). Auch niedriger siedende Flüssigkeiten lassen sich unter Umständen einwägen und quantitativ verpuffen, wenn man sie vorher durch hochwertige Aktivkohle (Carboraffin) aufsaugen läßt. Selbstverständlich ist dann eine Blindprobe mit Kohle allein unerläßlich.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie die „Verpuffung" mit Natriumsuperoxyd, die den großen Vorteil der raschen und vollständigen Verbrennung in sich birgt, zu einem das Tiegelmaterial schonenden und für feste und zum Teil auch für flüssige organische Substanzen anwendbaren Verfahren zur zuverlässigen Bestimmung von Halogen, Schwefel und anderen Bestandteilen entwickelt wurde. Das Verfahren erfordert keine besonderen Geräte und keine Wartung und eignet sich vornehmlich zur raschen Erledigung von Reihenanalysen.

Meinem Arbeitskameraden Karl Grolms danke ich für die Ausführung der Analysen.

Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure.

Von

A. Claassen.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Eindhoven, Holland.

[Eingegangen am 2. Juni 1939.]

Zweck dieser Arbeit war, ein möglichst empfindliches Verfahren zu suchen zur Bestimmung von Zirkon und Hafnium nebeneinander. Wie bekannt, sind beide Elemente einander so ähnlich, daß eine glatte Trennung auf analytisch-chemischem Wege bisher noch nicht gelungen ist. Nur auf präparativem Wege sind beide Elemente durch fraktionierte Krystallisation, Destillation oder Fällung zu trennen.

Die Methoden zur Bestimmung von Hafnium neben Zirkon sind vorwiegend physikalisch-chemischer Natur. Ihnen allen gemeinsam ist aber, daß sie wenig empfindlich sind und teilweise eine komplizierte Apparatur erfordern.

Eine rein chemische Bestimmung auf indirektem Wege ist möglich, sobald es gelingt, zwei verschiedene wohl definierte Verbindungen zur Analyse zu erhalten. Eine solche Verbindung liegt im Oxyd vor. Alle bisherigen Bestimmungsmethoden für Zirkon und Hafnium enden praktisch schließlich in der Wägung als ZrO_2 und HfO_2. Die einzigen anderen bisher analytisch verwertbaren Verbindungen sind das Oxychinolat und das Phosphat.

Die Bestimmung als Oxychinolat[1]) ist, insbesondere bei größeren Mengen Zirkon (über etwa 15 mg), mit großen Fehlern behaftet; überdies kann nur in salpetersaurer Lösung gearbeitet werden, da Salzsäure und Schwefelsäure stark stören.

Die Bestimmung als Phosphat nach H. J. van Royen und H. Grewe[2]) liefert eine Verbindung der Formel ZrP_2O_7. Doch hat auch die Bestimmung als Phosphat verschiedene Nachteile:

a) Die Empfindlichkeit der Auswage an Phosphat für Änderungen im Verhältnis Zr:Hf ist nicht groß. So liefern 100 *mg* ZrO_2 215,2 *mg* ZrP_2O_7, während 100 *mg* HfO_2 167,4 *mg* HfP_2O_7 ergeben, das Verhältnis der Auswagen ist also 1,28. Jede 10% HfO_2 im Oxydgemisch ergeben eine Abnahme der Auswage von nur etwa 2%.

b) Die Phosphatfällung ist nicht krystallinisch und immer mehr oder weniger von schleimiger Beschaffenheit, so daß das Arbeiten, insbesondere mit größeren Mengen, unangenehm ist.

c) Beim Glühen tritt oft Dekrepitation auf und bisweilen gelingt es nicht, das Phosphat weiß zu brennen.

Auf der Suche nach einer anderen formelreinen Verbindung wurden u. a. das Methylarsenat[3]), das n-Propylarsenat[4]) und das Phenylarsenat[5]) untersucht. Alle diese Verbindungen zeigten sich jedoch als nicht formelrein und wiesen eine mehr oder weniger wechselnde Zusammensetzung auf. Arsensäure selbst gibt nach L. Moser und R. Leßnig[6])

---

[1]) G. Balanescu, diese Ztschrft. **101**, 101 (1935). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 505 (1934); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 215 (1938). — [3]) R. Chandelle, Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 283 (1937. Die Behauptung, daß der Niederschlag genau die Zusammensetzung $Zr(CH_3AsO_3)_2$ haben soll, haben wir nicht bestätigen können. Es wurde immer etwas zu wenig Arsen gefunden. Außerdem ist der Niederschlag sehr schleimig und läßt sich sehr schwer auswaschen. — [4]) F. W. Arnold und G. C. Chandlee, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 8 (1935). — [5]) A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 895 (1926); vgl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928). — [6]) Monatsh. f. Chem. **45**, 323 (1924; vgl. diese Ztschrft. **92**, 440 (1933); vgl. auch diese Ztschrft **68**, 233 (1926).

eine Fällung, die überschüssiges Reagens adsorbiert. Auch die Fällung als Jodat ist nach R. Rossbach[1]) von wechselnder Zusammensetzung.

Im Selenit wurde schließlich eine Verbindung gefunden, die allen Anforderungen entsprach. Die selenige Säure ist von M. M. Smith und C. James[2]) als Reagens für Zirkon eingeführt und später ausführlicher von S. G. Simpson und W. C. Schumb[3]) und von V. Coppieters[4]) studiert worden. Das Zirkon wird nach ihrem Verfahren als basisches Selenit gefällt und zu ZrO_2 verglüht. Nach unseren Erfahrungen ist die Zusammensetzung des Niederschlages nicht konstant und variiert mit den Fällungsbedingungen; das Verhältnis Zr:Se ist ungefähr 1:0,9. Die Fällung ist vollständig in salzsauren und schwefelsauren Lösungen bis zu einem Säuregehalt von 0,6 n, in salpetersaurer Lösung bis zu 0,38 n. Das basische Selenit bildet einen flockigen, weißen Niederschlag, der leicht löslich ist in Salzsäure (1:1). Simpson und Schumb haben schon gefunden, daß bei längerem Digerieren in der Wärme mit überschüssiger seleniger Säure der Niederschlag krystallin wird und in das normale Selenit $Zr(SeO_3)_2$ übergeht. Hiervon wird in der zu beschreibenden Methode Gebrauch gemacht, da es sich herausgestellt hat, daß das normale Selenit formelrein zur Analyse gebracht werden kann. Die Zeit für das Krystallinwerden des Niederschlages beträgt etwa 5—20 Stunden bei einer Temperatur von 80—100° C. Schwefelsäure verursacht eine etwas schnellere Umwandlung.

Das krystalline Zirkonselenit bildet ein weißes, schweres[5]), ziemlich feines Pulver, das sich sehr schnell zu Boden setzt und sich ausgezeichnet dekantieren läßt. Es ist fast unlöslich in heißer starker Salzsäure und löst sich nur langsam in heißer Schwefelsäure (1:1), wobei es allerdings schwierig ist, die letzten Reste in Lösung zu bekommen. Dieses Verhalten bereitete anfangs große Schwierigkeiten bei der maßanalytischen Bestimmung. Versuche, durch Zufügen von Weinsäure das Lösen zu beschleunigen, hatten keinen Erfolg. Schließlich wurde gefunden, daß sich der Niederschlag glatt löst in warmer verdünnter Schwefelsäure (etwa 2 n oder stärker), die eine genügende Menge Fluorid enthält, um alles Zirkon komplex zu binden. Das Zirkonselenit kann bei 100—200° C ohne Zersetzung getrocknet werden[6]). Zwecks Ermittlung der Zusammensetzung wurde der ZrO_2-Gehalt bestimmt durch Verglühen der bei 140° getrockneten Verbindung bei etwa 1000°, während der SeO_2-Gehalt nach der im folgenden beschriebenen jodometrischen Methode bestimmt wurde. Es

[1]) Dissertation, Gießen 1929; vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 277 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); vgl. diese Ztschrft **66**, 121 (1925). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 921 (1931); vgl. diese Ztschrft. **92**, 431 (1933). — [4]) Ingénieur Chimiste **22**, 179, 233 (1938). — [5]) Das spez. Gewicht wurde zu ungefähr 4,3 ermittelt. — [6]) Zersetzung tritt erst bei über etwa 400° C auf.

wurden so folgende Werte gefunden: 35,5% ZrO_2 (theor. 35,7%) und 64,2% SeO_2 (theor. 64,3%). Die Formel $Zr(SeO_3)_2$ wird weiter bestätigt durch die unten mitgeteilten Resultate der maßanalytischen und gravimetrischen Bestimmungen.

Die Bestimmung des Zirkons im isolierten Niederschlag kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. gewichtsanalytisch durch Wägung der bei 120—200° getrockneten Verbindung;

2. maßanalytisch durch jodometrische Bestimmung der selenigen Säure des in Schwefelsäure und Natiumfluorid gelösten Niederschlages.

Die Bestimmung der entstandenen selenigen Säure beruht auf deren Reduktion durch Jodwasserstoff zu elementarem Selen und Jod nach der Gleichung: $H_2SeO_3 + 4\,HJ = Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O$, wobei das Jod mit Thiosulfat titriert wird. Es wurde die Ausführung nach J. H. van der Meulen[1]) gewählt, wobei das entstandene Selen durch eine große Menge Stärke kolloidal in Lösung gehalten wird und daher kein Jod adsorbiert. Diese Methode ist einfacher als die Methode von Richard Berg und M. Teitelbaum[2]), bei der die Titration unter Zufügen von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Selen und Jod ausgeführt wird.

Bestimmung des Zirkons.

Als Ausgangsmaterial diente reines, duktiles Zirkonmetall, das nach der Methode von A. E. van Arkel und J. H. de Boer[3]) durch thermische Reduktion aus der Dampfphase bereitet worden war. Nach der Dichte und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes war dies ein sehr reines Material, das höchstens noch einige zehntel Prozente Hafnium enthalten konnte[4]). Durch Lösung genau gewogener Mengen in Flußsäure und Schwefelsäure und zweimaliges Eindampfen bis zum Rauchen der Schwefelsäure wurden hieraus durch Verdünnung mit Wasser einige Lösungen hergestellt, die 1—2 *mg* Zr je Kubikzentimeter enthielten und etwa 0,5 n an Schwefelsäure waren. Das Gewicht der Lösungen wurde bestimmt, um daraus durch Abwägen bestimmter Flüssigkeitsmengen sehr genau bekannte Zirkonmengen zur Analyse bringen zu können.

Arbeitsvorschrift:

a) Säuregehalt[5]): maximal 0,6 n an Schwefelsäure oder Salzsäure (bei kleinen Mengen Zirkon max. 0,3 n); maximal 0,38 n an Salpetersäure.

---

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 333 (1934); vgl. diese Ztschrft. **101**, 57 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 142 (1928); vgl. diese Ztschrft. **77**, 365 (1929). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **148**, 345 (1925); siehe auch J. H. de Boer und J. D. Fast, Ztschrft. f. anorg. Chem. **187**, 177 (1930). — [4]) Siehe auch A. E. van Arkel, Reine Metalle, S. 198 (1939). — [5]) Nach Simpson und Schumb, a. a. O.

Sulfate in größeren Mengen stören; bei 0,6 n-Salzsäure sind bis zu 0,5 *g* Natriumsulfat je 400 *ccm* zulässig.

b) Fällungsvolumen: 100—400 *ccm* je nach Menge des Zirkons.

c) Fällung: kalt mit 0,5—2 g seleniger Säure als etwa 10%ige Lösung, dann bis zum Kochen erhitzen und 5—20 Stunden auf Dampfbad oder Heizplatte warm stellen, bis der anfangs flockige Niederschlag in die krystalline Modifikation übergegangen ist.

d) Filtration: für die gewichtsanalytische Bestimmung durch Jenaer Filtertiegel G 4, für die maßanalytische Bestimmung durch Blaubandfilter.

e) Auswaschen: etwa 8mal dekantieren mit heißem Wasser (beim Vorhandensein störender Elemente kann erst einige Male mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen werden), dann noch einige Male mit kaltem Wasser, bis das Filtrat selenfrei ist, d. h. mit Stärke und Kaliumjodid versetzt nach Ansäuern mit Schwefelsäure innerhalb 1 Min. keine Blaufärbung gibt.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wird der Filtertiegel samt Inhalt bei 120—200° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Zirkon beträgt 0,2643; auf Zirkondioxyd 0,3570.

Für die maßanalytische Bestimmung wird der Niederschlag soweit wie möglich mit wenig Wasser vom Filter in das ursprüngliche Fällungsgefäß zurückgespritzt, dann werden etwa 6 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 5—10 *ccm* 3%ige Natriumfluoridlösung zugegeben[1]); nun wird schwach erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Diese warme Lösung wird durch das Filter in einen Erlenmeyerkolben von 750 *ccm* Inhalt filtriert. Filter und Fällungsgefäß werden mit warmer verdünnter, einige Tropfen Natriumfluoridlösung enthaltender Schwefelsäure nachgewaschen. Zur Schonung der Gläser kann man noch einige Kubikzentimeter gesättigte Borsäurelösung zum Filtrat geben, um den Überschuß an Flußsäure zu binden; nötig ist dies aber nicht, da die Flußsäure bei der nachfolgenden Titration nicht stört und auch in dieser Konzentration das Glas nur sehr wenig angreift.

Nach dem Abkühlen verdünnt man auf etwa 200 *ccm* (bei viel Zirkon auf 300 *ccm*), fügt 10—15 *ccm* 2%ige Stärkelösung zu und, zwecks Vertreibung des Sauerstoffs aus der Lösung und dem Kolben, einige Messerspitzen Natriumbicarbonat, und dann unter Umschwenken eine Lösung von etwa 2—4 *g* jodatfreiem Kaliumjodid in wenig Wasser. Nach 2 Min. Stehen titriert man mit 0,05 n- oder 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Die Farbe der Flüssigkeit ist erst stark dunkelblau, hellt sich gegen den Endpunkt etwas auf, wird dann schmutzig braun und geht beim

[1]) Theoretisch braucht man für 100 *mg* Zr 10 *ccm* 3%ige Natriumfluorid-Lösung zur Überführung in ZrF_6-Ion.

Endpunkt scharf in Hellrot über. Bei viel Zirkon ($> 40\ mg$) ist der Endpunkt etwas schwieriger genau zu treffen. Bei einiger Übung gelingt es aber leicht — insbesondere, wenn man den Kolben über eine von unten stark beleuchtete Milchglasscheibe stellt und beobachtet, ob rings um den einfallenden Tropfen noch eine Aufhellung auftritt —, den Endpunkt auf einen Tropfen genau zu bestimmen. Vorteilhaft beendet man die Titration, wenn viel Zirkon vorliegt, mit einer verdünnteren Thiosulfatlösung.

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 1,140 *mg* Zr und 1,540 *mg* ZrO_2.

In Tab. I sind die Resultate der maßanalytischen Bestimmung zusammengestellt. Bei jedem Versuch sind die Fällungsumstände genau wiedergegeben. Die Thiosulfatlösungen waren genauer als auf 0,1% eingestellt gegen Kaliumbromat und Kaliumjodat.

Wie man aus Tab. I ersieht, ist mit dieser Methode eine hohe Genauigkeit sowohl bei größeren als auch bei sehr kleinen Mengen Zirkon zu erreichen. Das zu niedrige Resultat bei Versuch 5 (einer der ersten Bestimmungen mit dieser großen Menge) ist einer noch ungenügenden Erfahrung bei der Titration zuzuschreiben, wodurch man bei größeren Mengen Zirkon leicht etwas untertitriert.

Tabelle I.

	Zirkon-Menge gegeben *mg*	Fällungs-Volumen *ccm*	Zugegeben: Salzsäure (1:1) *ccm*	Zugegeben: selenige Säure *g*	Thiosulfatlösung	Zirkon-Menge gefunden *mg*	Differenz *mg*
1	98,25	350	10	2,5	0,2 n	$98,4_4$	$+ 0,2$
2	68,66	350	10	2	0,2 n	$68,6_2$	$- 0,0_4$
3	48,10	300	10	2	0,05 n	48,06	— 0,04
4	48,09	300	10	2	0,05 n	48,00	— 0,09
5	47,98	300	10	2	0,2 n	$47,7_1$	$- 0,2_7$
6	36,02	300	10	2	0,05 n	36,00	— 0,02
7	26,52	300	10	2	0,05 n	26,50	— 0,02
8	23,98	300	10	2	0,05 n	23,87	— 0,11
9	19,17	200	10	1	0,05 n	19,15	— 0,02
10	9,58	150	5	1	0,05 n	9,56	— 0,02
11	4,80	200	20	1	0,05 n	4,80	± 0
12	1,92	100	5	0,5	0,05 n	1,93	+ 0,01
13	0,96	100	6	0,5	0,05 n	0,95	— 0,01
14	0,48	100	4	1	0,05 n	0,48	± 0
15	0,30	100	4	1	0,01 n	0,30	± 0
16	0,10	75	2	1	0,008 n	0,10	± 0

Zur gravimetrischen Bestimmung ist zu bemerken, daß man dabei sorgfältig allen Staub oder andere reduzierende Stoffe ausschließen muß, da sonst selenige Säure zu Selen reduziert wird, wodurch zu hohe Resultate vorgetäuscht werden. Es ist aber schwer, jede Reduktion der selenigen Säure zu vermeiden, so daß meistens der Niederschlag einen Stich ins Rote zeigt. Die Resultate der gravimetrischen Bestimmung sind in Tab. II zusammengestellt. Wie aus diesen Bestimmungen ersichtlich ist, besteht, insbesondere bei größeren Mengen, eine Neigung zu Überwerten. Im allgemeinen ist darum die maßanalytische Methode, bei der eine etwaige Selenabscheidung nicht stört, für genaue Bestimmungen vorzuziehen.

Tabelle II.

	Zirkon-Menge gegeben	Fällungs-Volumen	Zugegeben		Gewicht des Niederschlages	Zirkon-Menge gefunden	Differenz
			Salzsäure (1:1)	selenige Säure			
	mg	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*mg*	*mg*
1	191,7	300	10	3,5	0,7310	193,2	+ 1,5
2	96,10	300	10	2	0,3655	96,6	+ 0.5
3	95,89	300	10	2	0,3648	96,4	+ 0,5
4	47,92	250	10	2	0,1814	47,9	± 0
5	47,92	300	10	2	0,1809	47,8	— 0,1
6	43,97	300	10	2	0,1670	44,1	+ 0,1
7	19,20	200	5	1,5	0,0724	19,1	— 0,1

Bestimmung des Hafniums.

Für Hafnium gelten genau dieselben Verhältnisse wie für Zirkon. Auch das Hafnium fällt erst als flockiger Niederschlag, der nach längerem Digerieren in der Wärme krystallin wird. Die maßanalytische und die gewichtsanalytische Bestimmung sind in genau derselben Weise wie beim Zirkon durchzuführen. Das Hafniumselenit enthält 41,29% Hf oder 48,69% HfO_2. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,232 *mg* Hf oder 2,632 *mg* HfO_2.

Für die im folgenden ausgeführten Analysen wurde ausgegangen von Hafniummetall, das nach derselben Methode wie das benutzte Zirkon bereitet worden war[1]). Das Metall wurde auch hier durch Lösen in Flußsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure in Lösung gebracht.

Die Resultate der maßanalytischen Hafniumbestimmung zeigt Tab. III (S. 259).

[1]) J. H. de Boer und J. D. Fast, Ztschrft. f. anorg. Chem. 187, 193 (1930).

Tabelle III.

Hafnium-Menge gegeben	Hafnium-Menge gefunden	Differenz	
mg	*mg*	*mg*	%
26,81	27,16	+ 0,35	+ 1,3
34,95	35,49	+ 0,54	+ 1,5
35,00	35,45	+ 0,45	+ 1,3
48,78	49,50	+ 0,72	+ 1,5

Tab. IV gibt das Resultat einer gewichtsanalytischen Bestimmung wieder.

Tabelle IV.

Hafnium-Menge gegeben	Gewicht des Niederschlags	Hafnium-Menge gefunden	Differenz	
mg	*mg*	*mg*	*mg*	%
56,08	137,2	56,6	+ 0,5	+ 0,9

Bei der maßanalytischen Bestimmung werden im Mittel um 1,4% zu hohe Resultate gefunden, während die gravimetrische Bestimmung etwa 1% zu hoch ausfällt. Dieses Resultat könnte erklärt werden mit einem noch vorhandenen Zirkongehalt von etwa 1,4% im Hafnium. Der Dichte (13,28) und der Herstellungsweise nach ist aber ein höherer Zirkongehalt als etwa 0,4% als sehr unwahrscheinlich zu betrachten.

Weiter wäre noch zu denken an eine geringe Adsorption von seleniger Säure durch das Hafniumselenit, die dann aber ziemlich reproduzierbar sein müßte. Beim Schütteln einer schwach angesäuerten Suspension von Hafniumselenit mit Kaliumjodid und Stärke werden aber keine nennenswerten Mengen seleniger Säure frei. Es ist vielleicht am besten, für Hafnium den theoretischen Titer der Thiosulfatlösung um etwa 1% zu erhöhen.

Die Bestimmung von Hafnium neben Zirkon.

Die indirekte Bestimmung von Hafnium neben Zirkon oder umgekehrt ist möglich, wenn man einerseits eine Bestimmung als Oxyd und andrerseits eine Bestimmung als Selenit ausführt, wie aus folgender Nebeneinanderstellung hervorgeht:

100 *mg* ZrO_2 liefern 280,1 *mg* $Zr(SeO_3)_2$ oder verbrauchen 64,92 *ccm* 0,1 Thiosulfatlösung.

100 *mg* HfO_2 liefern 205,4 *mg* $Hf(SeO_3)_2$ oder verbrauchen 37,99 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Hieraus erhellt, daß die maßanalytische Methode für diese Bestimmung bei weitem am empfindlichsten ist; es beträgt ja das Verhältnis der verbrauchten Kubikzentimeter Titrierlösung für dieselbe Menge Oxyd 1,71, während bei der gravimetrischen Bestimmung das Verhältnis der Auswagen an Selenit bloß 1,37 ist.

Bei der maßanalytischen Bestimmung ergibt jedes Prozent Hafniumoxyd eine Differenz in der Menge verbrauchter Maßflüssigkeit von 0,4 bis 0,7%. Da die maßanalytische Bestimmung auf wenigstens 0,3% reproduzierbar ist, kann man, insbesondere wenn man den empirischen Hafniumtiter gebraucht, den Hafniumgehalt auf wenigstens 1% genau in einem Gemisch von Zirkon und Hafnium bestimmen.

Um kein kostbares Hafnium verloren gehen zu lassen, haben wir keine Bestimmungen an synthetischen Mischungen von Hafnium und Zirkon ausgeführt, sondern nur einige Bestimmungen an Zirkon-Hafnium-Legierungen gemacht. Diese Legierungen waren auch wieder durch thermische Dissoziation präpariert worden[1]). Aus der Dichte dieser Legierungen kann der Hafniumgehalt nach der von J.H. de Boer und J.D. Fast[1]) gegebenen Formel berechnet werden. Das Resultat zeigt Tab. V.

Tabelle V.

Dichte der Zirkon-Hafnium-Legierung	Hafniumgehalt berechnet %	Hafniumgehalt maßanalytisch gefunden %
8,37	43	43,0
10,64	76	75,0

Hierbei ist der empirische Titer für Hafnium angenommen worden. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Auf dieselbe Weise haben wir in vorhandenen Zirkonoxydpräparaten Hafniumoxydmengen von 1 bis 3% gefunden.

Zur Bestimmung als Oxyd kann noch bemerkt werden, daß diese sich natürlich nach mehreren Methoden ausführen läßt (z. B. mit Ammoniak, Kupferron, Arsensäurederivaten oder über das Selenit), je nach der auszuführenden Trennung. Das Lösen des gewogenen Oxyds geschieht am besten durch Abrauchen mit Flußsäure und wenig Schwefelsäure, da man hierbei weniger Sulfate in die Lösung hineinbringt als z. B. durch Schmelzen mit Pyrosulfat.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. J. H. de Boer und Herrn J. D. Fast herzlichst danken für das Überlassen der Hafniumpräparate.

[1]) Ztschrft f. anorg. Chem. 187, 193, 203 (1930).

Zusammenfassung.

1. Zirkon und Hafnium liefern bei längerem Digerieren in der Hitze mit überschüssiger seleniger Säure einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Zr(SeO_3)_2$ bzw. $Hf(SeO_3)_2$.

2. Die Bestimmung kann sowohl auf volumetrischem als auch auf gravimetrischem Wege erfolgen.

3. Die volumetrische Bestimmung erfolgt durch Lösen des Niederschlags in Natriumfluorid und Schwefelsäure und jodometrische Bestimmung der entstandenen selenigen Säure. Beim Zirkon werden theoretische Resultate erhalten; beim Hafnium sind die Resultate um 1,0—1,4% zu hoch.

4. Die gravimetrische Bestimmung erfolgt durch Wägung des bei 120—200° C getrockneten Niederschlags. Durch Abscheidung kleiner Mengen Selen sind die Resultate meist etwas zu hoch.

5. Durch Überführung einer bekannten Menge $ZrO_2 + HfO_2$ in das Selenit und maßanalytische Bestimmung des Selenigsäure-Restes läßt sich der Hafniumgehalt auf etwa 1% genau ermitteln.

Eindhoven, Mai 1939.

Nomogramme für die Titration von Carbonaten.

Von

Professor **I. W. Arbatsky** (Berlin).

[Eingegangen am 3. Mai 1939.]

In einem Aufsatz zur Titrationstheorie der verdünnten Lösungen hat der Verfasser[1]) sowohl das graphische Verfahren als auch die Formeln zur Berechnung der notwendigen Korrekturen Δ p bei der Titrierung von Carbonaten mit Hilfe der Indikatoren Phenolphthalein und α-Naphtholphthalein angeführt.

Addiert man die errechnete oder die nach der Zeichnung abgelesene Korrektur zu dem abgelesenen Wert für p, so erhält man den wahren Wert p′, der genau dem Bicarbonatgehalt entspricht, bei völliger Abwesenheit von Carbonaten und von freier Kohlensäure.

Die für diesen Vorgang nötigen Formeln sind die folgenden:

$$p' = p + \Delta p \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1$$

Für Phenolphthalein ergibt sich ferner:

$$\Delta p = \left(\frac{0{,}69}{(m - p)^{0{,}1}} - 0{,}495 \right) (m - p) \quad \ldots \ldots \quad 2$$

und für α-Naphtholphthalein:

$$\Delta p_n = \left(\frac{0{,}12}{\sqrt[4]{m - p}} - 0{,}10 \right) (m - p) \quad \ldots \ldots \quad 3$$

---

[1]) I. W. Arbatsky, diese Ztschrft. **115**, 117 (1938/39).

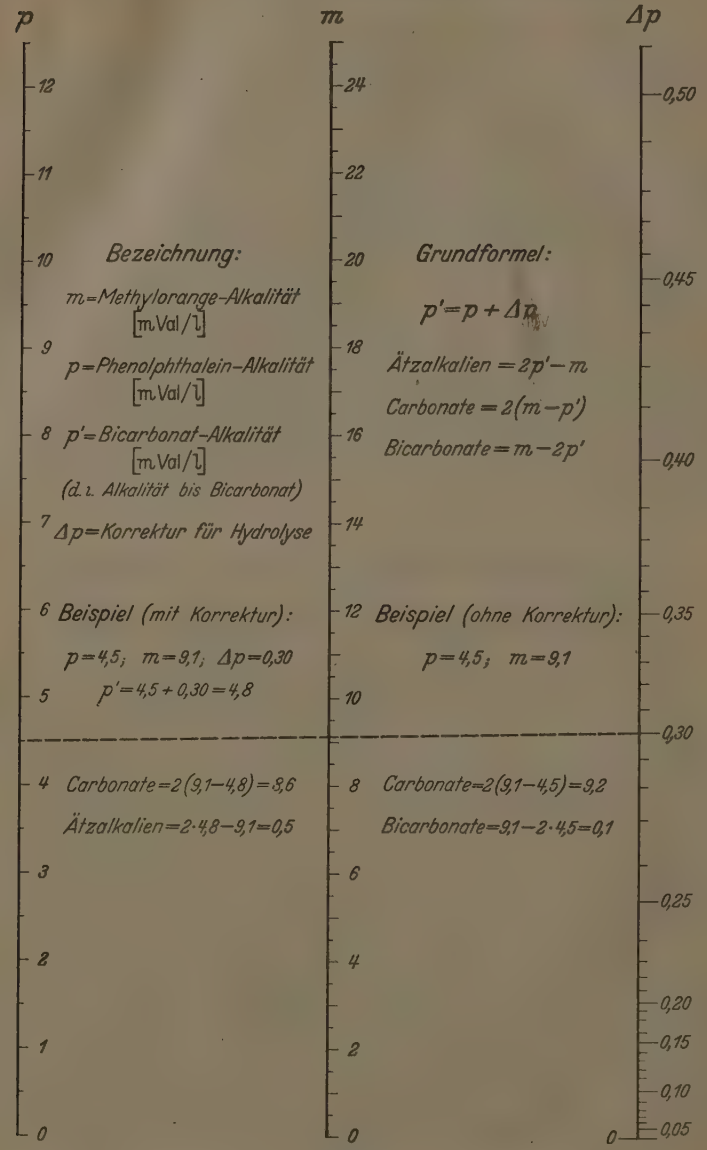


Abb. 26.
Nomogramm für die Titration von Carbonaten mittels Phenolphthaleins als Indikator.

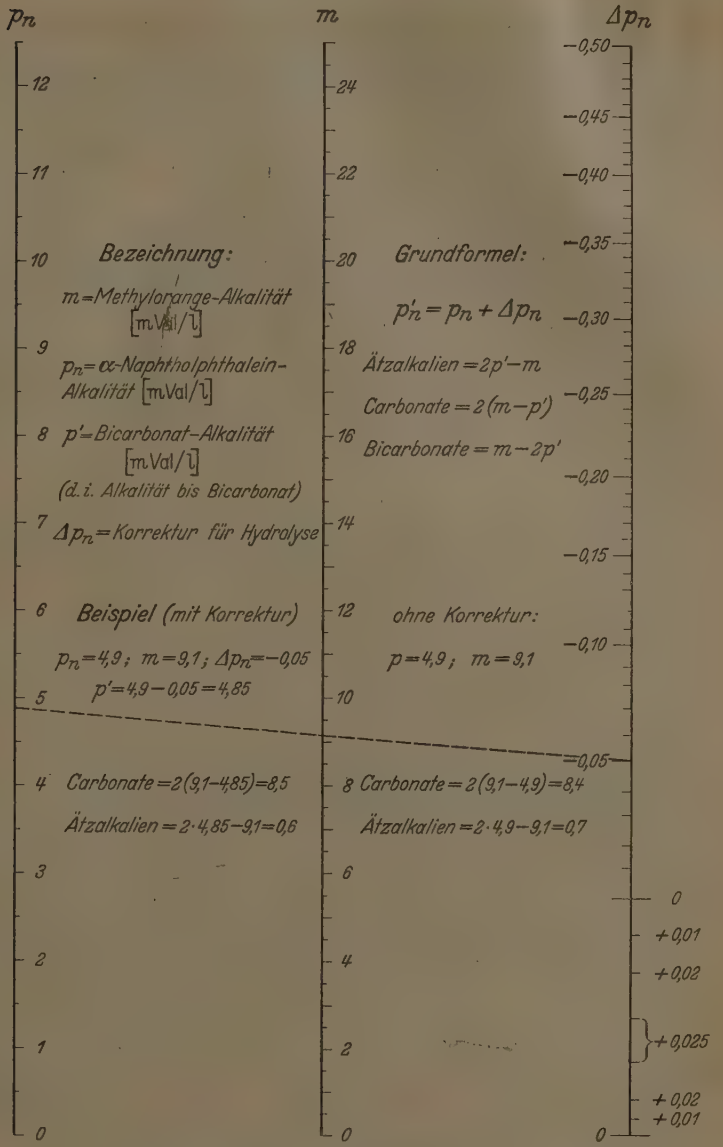


Abb. 27.

Nomogramm für die Titration von Carbonaten mittels α-Naphtholphthaleins als Indikator.

wobei m die Ablesung in mVal/l unter Verwendung von Methylorange, p bei Verwendung von Phenolphthalein darstellt.

Die Benutzung von Formeln setzt voraus, daß Berechnungen gemacht werden müssen, was immerhin eine Erschwerung ist. Um ohne Berechnungen auskommen zu können, habe ich ein Nomogramm ausgearbeitet, mit dessen Hilfe alle Berechnungen sich erübrigen, indem man ohne weiteres die gesuchten Korrekturen ablesen kann.

Das Nomogramm besteht aus drei Skalen mit Teilungen in mVal/l (siehe Abb. 26, S. 262 und 27, S. 263). Auf der einen Skala sind die Ablesungen für Phenolphthalein aufgetragen, auf der zweiten die Ablesungen für Methylorange und auf der dritten die Teilungen für Δ p.

Die Handhabung des vorgeschlagenen Nomogramms vollzieht sich in der Weise, daß man eine Gerade zieht, die durch die zwei Ablesungen auf den zwei ersten Alkalienskalen geht und die die dritte Skala in dem Punkt schneidet, der den Wert für Δ p angibt. Dieser Betrag für Δ p wird zu dem Betrag p addiert und auf diese Weise erhält man den wahren Wert p′.

Dieser Wert p′ entspricht den Bicarbonaten und erlaubt alle anderen Berechnungen ohne jeden sonstigen Fehler anzustellen: z. B. die Feststellung der Mengen von Alkalihydroxyd, Carbonaten, Bicarbonaten.

Die Handhabung wird an einigen Beispielen erläutert.

1. Bei Benutzung von Phenolphthalein als Indikator: $p = 6{,}9$ $m = 14{,}7$. Die Gerade, die durch diese Werte der Skalen gezogen wird, ergibt einen Wert für $\Delta p = 0{,}4$. Daraus folgt, daß $p' = p + \Delta p = 6{,}9 + 0{,}4 = 7{,}3$ ist. Vor der Korrektur entsprach der Wert für das Bicarbonat dem Betrag von $m - 2p = 14{,}7 - 13{,}8 = 0{,}9$. Nach der vorgenommenen Korrektur ist dieser Wert gleich: $m - 2p' = 14{,}7 - 14{,}6 = 0{,}1$.

2. Bei Benutzung von Phenolphthalein als Indikator: Die Daten der Analyse sind: $p = 2{,}9$, $m = 5{,}7$. Die Korrektur wurde gefunden zu: $\Delta p = 0{,}25$, dann ist $p' = 2{,}9 + 0{,}25 = 3{,}15$. Für Kaliumhydroxyd wird ohne Korrektur berechnet $2p - m = 5{,}8 - 5{,}7 = 0{,}1$, für Kaliumhydroxyd mit Korrektur berechnet $2p' - m = 6{,}3 - 5{,}7 = 0{,}6$.

3. Bei Benutzung von α-Naphtholphthalein als Indikator: Die Ablesungen waren: $p = 3{,}1$ $m = 5{,}7$. Die Korrektur ist $< 0{,}01 = 0$.

Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse.

Von

K. Šandera und E. Sommer.

[Eingegangen am 12. Juni 1939.]

In dem jetzt erscheinenden III. Band des Buches von W. Böttger „Physikalische Methoden der analytischen Chemie" ist auf S. 406 die konduktometrische Analyse von Gemischen zweier Säuren, von denen

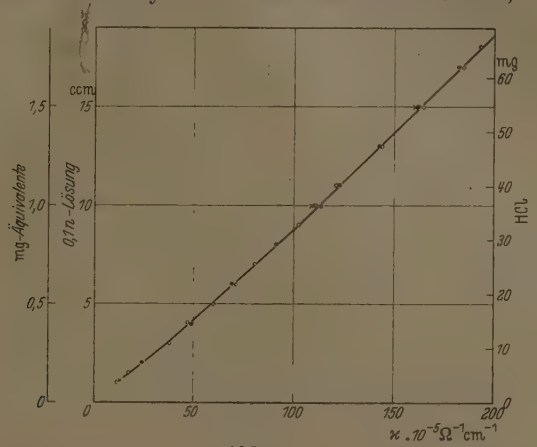


Abb. 28.

Die Bestimmung der Konzentration von HCl (in Kubikzentimetern 0,1 n-Lösung oder *mg*Äq. oder Milligramm ausgedrückt) an Hand der Leitfähigkeitsmessung (Ohm^{-1} *cm*$^{-1}$) • ..... $BaCl_2$ ° ..... $BaCl_2$ HCl × ..... P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II, S. 24 (1924).

die eine eine unlösliche Verbindung mit Basen, wie Bariumhydroxyd, bildet, erwähnt. Als Beispiel soll hier die Bestimmung von Salzsäure neben Schwefelsäure näher beschrieben werden.

Ein Gemisch der beiden Säuren wird auf etwa 0,05 bis 0,25 n verdünnt. 10 *ccm* dieser Lösung werden in einen 100 *ccm*-Kolben abpipettiert; dann fügt man Phenolphthalein hinzu und titriert mit etwa 0,1 n-Bariumhydroxydlösung bis zur Rosafärbung. Der Verbrauch gibt den Gesamtgehalt an Säuren an. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird die Leitfähigkeit ohne vorhergehende Filtration gemessen. An Hand des Diagrammes (siehe Abb. 28) wird der Gehalt an Salzsäure festgestellt (siehe Beispiel S. 267).

In diesem Diagramm ist auf der Abszissenachse das Leitvermögen (in $\varkappa \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} *cm*$^{-1}$) der auf 100 *ccm* verdünnten Lösung ein-

Tabelle I.

a		b			c			d	
Milligramm-Äquivalente HCl	Ohm^{-1} cm^{-1} 10^5	Milligramm-Äquivalente		Ohm^{-1} cm^{-1} 10^5	Milligramm-Äquivalente		Ohm^{-1} cm^{-1} 10^5	Milligramm-Äquivalente $BaCl_2$	Ohm^{-1} cm^{-1} 10^5
		HCl	H_2SO_4		HCl	H_2SO_4			
1,5	163,0	1,5	0,5	163,0	—	—	—	1,5	163,0
1,3	144,0	1,3	0,7	143,5	—	—	—	1,3	143,0
1,1	122,5	1,1	0,9	122,0	—	—	—	1,1	122,0
1,0	113	1,0	1,0	112,0	1,0	0,0	113,0	1,0	112,5
0,9	103,0	0,9	1,1	103,0	0,9	0,1	102,5	0,9	102,5
0,8	92,0	0,8	1,2	92,0	0,8	0,2	92,0	0,8	91,5
0,7	81,0	0,7	1,3	81,0	0,7	0,3	81,0	0,7	81,5
0,6	71,0	0,6	1,4	70,5	0,6	0,4	70,5	0,6	70,5
0,3	38,0	0,3	1,7	37,5	0,3	0,7	37,5	0,3	38,0
0,15	18,0	0,15	1,85	18,0	0,15	0,85	18,0	0,15	18,0

getragen. Auf der Ordinate ist die Konzentration der Salzsäure zu finden, und zwar sowohl ausgedrückt in Kubikzentimeter 0,1 n-Bariumhydroxydlösung, die auf 10 *ccm* (des Säuregemisches) verbraucht werden, als auch in Milligramm-Äquivalenten bzw. Milligramm Salzsäure in den 10 *ccm* der verdünnten Säure, die im 100 *ccm*-Kolben vorhanden sind.

Diagramm-Abbildung 28.

In Abb. 28 (S. 265) wurden die einzelnen Punkte einerseits durch Verdünnung einer Lösung von Bariumchlorid (.), andererseits durch Meßungen nach dem beschriebenen Analysengang (◦) gewonnen. Die Leitfähigkeit des Bariumsulfats kann unbeachtet bleiben. Dieses Verfahren eignet sich zunächst nur für reine Säuren bei Abwesenheit anderer Elektrolyte. Die Temperatur wurde auf 20 $\pm$ 0,5° C gehalten. Um den Einfluß der Adsorption durch Bariumsulfat (der sich z. B. bei dem Gemisch Schwefelsäure - Salpetersäure geltend macht) festzustellen, haben wir folgende Messungen durchgeführt:

a) Neutralisation von reiner Salzsäure mit Bariumhydroxydlösung;
b) Neutralisation eines Gemisches von Salzsäure-Schwefelsäure bei insgesamt 2 Milligramm-Äquivalenten je 100 *ccm*;
c) Neutralisation eines Gemisches von Salzsäure-Schwefelsäure bei insgesamt 1 Milligramm-Äquivalent je 100 *ccm*;
d) Verdünnungskurve von reinem Bariumchlorid.

Wie sich aus Tab. I (S. 266) ersehen läßt, ist die Übereinstimmung sehr zufriedenstellend. An Hand des Diagrammes (Abb. 28, S. 265) wurde Tab. II (S. 268) zusammengestellt, in der die gefundene Leitfähigkeit in äquivalente Mengen Salzsäure umgerechnet ist.

Beispiel:

Für die Neutralisation von 10 *ccm* des verdünnten Säuregemisches wurden 15,5 *ccm* 0,1 n-Bariumhydroxydlösung verbraucht. Nach Einfüllen in einen 100 *ccm*-Kolben bis zur Marke wurde die Leitfähigkeit zu 54×10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1} gefunden. An Hand dieser Angaben wird aus Abb. 28 (S. 265) bzw. Tab. II der Gehalt an Salzsäure als gleichwertig mit 4,4 *ccm* 0,1 n-Salzsäure (d. h. 0,44 Milligramm-Äquivalente) abgelesen.

Ergebnis:

Schwefelsäure . $15{,}5 - 4{,}4 \sim 11{,}1 \times 4{,}9 = 54{,}4$ *mg* in 10 *ccm* = 0,54 *g* in 100 *ccm* 77,1%
Salzsäure $4{,}4 \times 3{,}65 = 16{,}1$ *mg* in 10 *ccm* = 0,161 *g* in 100 *ccm* 22,9%
Gesamt . . . . . 70,5 *mg* in 10 *ccm* = 0,705 *g* in 100 *ccm* 100,0%.

Belege:

Etwa 20 verschiedene Gemische mit bekanntem Gehalt an Salzsäure und Schwefelsäure wurden nach der beschriebenen Methode mit guten Ergebnissen bei einer Genauigkeit von ungefähr $\pm$ 2% analysiert.

Tabelle II.

Konzentrationen von Bariumchlorid bzw. Salzsäure in Milligramm-Äquivalenten in 100 *ccm*, die der Leitfähigkeit von 10 bis 228×10^{-5} Ohm^{-1} *cm*$^{-1}$ entsprechen.

$\varkappa$	0	2	4	6	8	$\varkappa$	0	2	4	6	8
1	0,08	0,10	0,12	0,13	0,15	12	1,07	1,09	1,11	1,13	1,15
2	0,16	0,18	0,19	0,21	0,22	13	1,17	1,19	1,21	1,23	1,25
3	0,24	0,25	0,27	0,29	0,30	14	1,27	1,29	1,31	1,33	1,35
4	0,32	0,34	0,35	0,37	0,38	15	1,37	1,39	1,41	1,43	1,45
5	0,41	0,43	0,44	0,46	0,48	16	1,47	1,49	1,51	1,53	1,55
6	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	17	1,57	1,59	1,61	1,63	1,64
7	0,59	0,61	0,63	0,65	0,67	18	1,66	1,68	1,70	1,72	1,74
8	0,69	0,71	0,72	0,74	0,76	19	1,76	1,78	1,80	1,82	1,84
9	0,78	0,80	0,82	0,84	0,86	20	1,86	1,88	1,90	1,92	1,94
10	0,88	0,90	0,91	0,93	0,95	21	1,96	1,98	2,00	2,02	2,04
11	0,97	0,99	1,01	1,03	1,05	22	2,06	2,08	2,10	2,12	2,14

Zusammenfassung.

Die Analyse eines Gemisches von Salzsäure und Schwefelsäure wird in der Weise durchgeführt, daß man eine abgemessene Menge des Säuregemischs mit 0,1 n-Bariumhydroxydlösung unter Verwendung eines Indikators titriert; nach der Neutralisation, die den Gesamtsäuregehalt ergibt, wird die titrierte Lösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 100 *ccm*) aufgefüllt. Nach der dann durchgeführten Leitfähigkeitsmessung entnimmt man den Gehalt an Bariumchlorid und dadurch an Salzsäure einem Schaubild oder einer Tabelle und berechnet den gesamten und prozentualen Gehalt der beiden Säuren.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. R. Klockmann. H. Schnellenbach.

Nachweis und Bestimmung des Wismuts. Zu den zahlreichen Nachweismethoden für das Wismut, die auf der Fällung des BiJ_4-Ions beruhen, treten zwei neue: M. W. Gaptschenko und O. G. Scheinziss[1]) weisen in Form einer Tüpfelreaktion das Wismut mit Chinolin und Kaliumjodid als orangeroten Niederschlag noch in einer Verdünnung von 1:50000 nach. Blei, Antimon, Quecksilber und Silber geben nur Gelbfärbung. Jodausscheidung durch Kupfer und Eisen wird durch Natriumhydrosulfit ($NaHSO_3$) verhindert. B. Naiman[2]) verwendet zum Nachweis des

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 835 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1858 (1937). — [2]) Journ. chem. Education **14**, 484 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1627 (1938).

Wismuts eine alkoholische Lösung von 2-Methylbenzthiazol und Kaliumjodid, die mit Wismut tief orange gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_7NSKBiJ_4$ bildet. Die Grenzkonzentration beträgt 1:50000. Beide Reaktionen dürften an Eindeutigkeit und Empfindlichkeit durch die Reaktion mit Thioharnstoff übertroffen werden, die, wie J. V. Dubský und A. Okáč[1]) erwähnen, von A. Jílek[2]) erstmalig angegeben wurde, während sie irrtümlicherweise oft G. Sensi und S. Seghezzo[3]) zugeschrieben wird.

Wenn man geringe Mengen Wismut in Kupfer, Messing und ähnlichen Legierungen colorimetrisch mittels Jodids bestimmen will, so muß das durch Kupfer ausgeschiedene freie Jod mit Hilfe eines Reduktionsmittels entfernt werden. H. R. Fitter[4]) weist darauf hin, daß hierdurch Schwierigkeiten entstehen können, weil Thiosulfat zu störender Schwefelausscheidung führen kann, während schon ein geringer Überschuß von schwefliger Säure zu Farbänderungen Anlaß geben kann. Diese Störungen werden nach H. R. Fitter umgangen, wenn man Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel anwendet. Hierbei gilt folgende Vorschrift: Man löst 2 *g* der Legierung in einer Mischung aus 14 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) und 6 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) unter gelindem Erwärmen auf. Danach fügt man verdünntes Ammoniak (1:1) so lange zu, bis die Lösung deutlich alkalisch ist, worauf man mit Schwefelsäure (1:3) wieder klärt und davon noch 10 *ccm* im Überschuß zusetzt. Nach dem Abkühlen fügt man so viel 60%ige Kaliumjodidlösung hinzu, daß alles Kupfer gefällt ist, und versetzt ferner mit einer Lösung von 5 *g* Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) in 20 *ccm* Wasser. Man läßt bis zur vollständigen Entfärbung des Niederschlags stehen, füllt im Meßzylinder auf 200 *ccm* auf, filtriert 100 *ccm* ab und füllt diese durch komplexes Wismutjodid gelb gefärbte Lösung in einen Neßlerzylinder. Man vergleicht mit einer Lösung von 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3), 1 *g* Kaliumjodid und 1 *g* Natriumhypophosphit, die man nicht ganz auf 100 *ccm* auffüllt und mit so viel einer Wismutlösung (0,1 *mg* Bi im Kubikzentimeter) versetzt, daß Farbgleichheit erreicht ist. Die vom Verfasser an Lösungen, die 87,5% Cu, 10,0% Sn, 2,0% Zn und 0,5% Pb entsprechen, geprüfte Methode gab nach den Beleganalysen auch dann gute Resultate, wenn noch 2% Fe, 0,2% Sb oder 0,5% As anwesend waren, während alle diese Lösungen bei Abwesenheit von Wismut stets vollkommen farblos waren.

Zur Bestimmung des Wismuts in organischen Verbindungen schließen Ch. L. Tseng und L. Wang[5]) 0,1—0,2 *g* der Probe durch 2—3 Min. langes Erhitzen mit 0,2 *g* Lactose und 12 *g* Natriumperoxyd in der Parrschen Bombe auf, verkochen nach der Auflösung das Wasserstoffsuperoxyd, säuern an, fällen das Wismut mit Schwefelwasserstoff und bringen es als Wismutsulfid zur Wägung. C. Mahr.

[1]) Chem. Listy **31**, 364 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2413 (1938). Siehe auch diese Ztschrft. **96**, 267 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 267 (1934). — [3]) Vgl. auch diese Ztschrft. **94**, 162 (1933). — [4]) Analyst **63**, 107 (1938). — [5]) Journ. Chinese Chem. Soc. **5**, 3 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1054 (1937).

Beryllium. A. W. Nowosselowa und O. I. Worobjewa[1]) bestimmen das Beryllium in komplexen Fluoriden in folgender Weise jodometrisch: Durch Zusatz von Calciumchlorid wird nach der Gleichung: $(NH_4)_2BeF_4 + 2\,H_2O + 2\,CaCl_2 = 2\,NH_4Cl + Be(OH)_2 + 2\,CaF_2 + 2\,HCl$ Säure frei, die durch Einwirkung auf Jodat-Jodid der jodometrischen Bestimmung zugänglich wird. Zu 20 *ccm* der 9—18 *mg* Be enthaltenden Lösung werden 2 *g* Kaliumjodid, 20 *ccm* 0,4%ige Kaliumjodatlösung und 20 *ccm* 20%ige Calciumchloridlösung zugegeben. Nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad (vermutlich in geschlossenem Gefäß! C.M.) wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

T. Akiyama und Y. Mine[2]) fällen das Beryllium bei Gegenwart von Borax mit Ammoniak. Wirkungsweise und Vorteile dieser Fällungsart gehen aus dem kurzen Zentralblattreferat nicht hervor.

C. Mahr.

Cer. Im Rahmen einer Untersuchung über Farbreaktionen seltener Erden mit Alkaloiden und Polyphenolen teilen F. M. Schemjakin und W. A. Wolkowa[3]) einen neuen Nachweis des Cers mit, der auf der Reaktionsfähigkeit von CerIV-salzen mit Morphin beruht. Mit diesem Alkaloid, bzw. seinem Hydrochlorid, entsteht in ammoniakalischer Lösung ein charakteristischer dunkelbrauner Niederschlag, der Cermengen bis herunter zu 10 *mg/l* zu erfassen gestattet. Die Reaktion kann zweckmäßig in der Weise ausgeführt werden, daß die Lösung des Gemisches von Cersalz und Morphinhydrochlorid vorsichtig mit Ammoniak überschichtet wird. Es bilden sich hierbei zuerst an der Grenze, dann immer tiefer in der Lösung dunkelbraune, leicht zerstörbare Liesegangsche Ringe. Thorium bis zum 45fachen, Lanthan bis zum 3fachen Überschuß beeinträchtigen die Cerreaktion nicht. Im Gegenteil erscheinen bei Anwesenheit von Thorium die periodischen Ringe eher noch schärfer ausgeprägt. Eisen, Aluminium, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink ergeben unter entsprechenden Bedingungen keine charakteristische Färbung, dagegen liefert dreiwertiges Thallium einen gallertartigen gelben Niederschlag.

R. Klockmann.

Erdalkalien. Ph. J. Elving und E. R. Caley[4]) berichten ausführlich über eine Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch Fällung des Magnesiums als Oxalat in stark essigsaurer Lösung. Nach einer Aufzählung der Nachteile der bekannten Methoden zur Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat und als Magnesiumoxychinolat greifen sie zurück auf die Versuche von A. Classen[5]), der die zuerst von A. Souchay und E. Lenssen[6]) beschriebene Schwerlöslichkeit von Magnesiumoxalat in stark essigsaurer Lösung zur quantitativen Bestimmung von Magnesium ausgewertet hat. Doch waren die

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 360 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1625 (1937). — [2]) Journ. pharm. Soc. Japan **57**, 177 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1837 (1938). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 1553 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1410 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 558 (1937). — [5]) Diese Ztschrft. **18**, 373 (1879). — [6]) Ann. der Chem. **99**, 31 (1856).

Analysenresultate, die Classen erzielte, durchweg zu niedrig, da er die Konzentration der Essigsäure nicht hoch genug hielt. G. Nass[1]), der die Methode von Classen kritisch bearbeitete, hatte keinen besseren Erfolg, da auch er die Fällung des Magnesiumoxalats wie sein Vorgänger in einer Essigsäurekonzentration von etwa 40% ausführte. Elving und Caley zeigen nun an Hand von zahlreichen Analysen mit den verschiedensten Säurekonzentrationen, daß die Fällung des Magnesiumoxalats erst in einer 85% Essigsäure enthaltenden Lösung quantitativ wird. Aus ausführlichen Versuchen über den störenden Einfluß der übrigen Kationen resultiert folgende Analysenvorschrift für Erze:

Kieselsäure, Schwermetalle und Calcium werden nach den üblichen Methoden durch jeweils doppelte Fällung getrennt und bestimmt. Das ammoniakalische, Ammoniumoxalat und Ammoniumchlorid enthaltende Filtrat vom Calciumniederschlag wird zur Trockne eingedampft; dann zerstört man die Ammoniumsalze und das Oxalat durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure und konz. Überchlorsäure (2:5) und raucht den Überschuß der Säuren ab. Man löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtriert Unlösliches wie Kohle und Kieselsäure (aus den Reagenzien) ab, dampft wieder zur Trockne ein und löst den Rückstand in 5 *ccm* Wasser. Ist weniger als 40 *mg* Magnesium anwesend, werden 85 *ccm* Eisessig zur Lösung gegeben und unter andauerndem Rühren langsam aus einer Pipette 10 *ccm* gesättigte Ammoniumoxalatlösung zugefügt. Ist eine größere Menge Magnesium zugegen, so werden 70 *ccm* Eisessig und langsam 25 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Ammoniumoxalat in einer Mischung von 15 *ccm* Eisessig und 10 *ccm* Wasser einpipettiert. Ist neben viel Magnesium noch viel Sulfat-Ion vorhanden, so werden zuerst 25 *ccm* der essigsauren Ammoniumoxalatlösung, die in diesem Fall erwärmt werden soll, und darauf die 70 *ccm* Eisessig zugefügt. Man läßt den Magnesiumoxalatniederschlag 30—60 Min. im bedeckten Glas auf dem Wasserbad stehen, bis er sich flockig absetzt und die überstehende Flüssigkeit klar ist. Man dekantiert durch ein dichtes quantitatives Filter unter zweimaligem Waschen mit heißer 85%iger Essigsäure, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht das Filter mit der heißen 85%igen Essigsäure, die sich wegen der Löslichkeit von Gummi in heißer Essigsäure in einer Spritzflasche mit Schliffverbindung befinden muß, gut aus. Bei Anwesenheit sehr großer Mengen von Magnesium und Alkalien ist es besser, die Fällung nach Auflösen des Magnesiumoxalats in heißer 3 n-Salzsäure, Eindampfen, Zerstören der Ammoniumsalze und des Oxalats und Aufnehmen in 5 *ccm* Wasser zu wiederholen. Das Filter mit dem Magnesiumoxalat-Niederschlag wird im Platintiegel vorsichtig zur Verjagung der Essigsäure verascht und schließlich im bedeckten Tiegel so hoch wie möglich geglüht, in einem guten Exsiccator abgekühlt und als Magnesiumoxyd gewogen. Man kann das Magnesiumoxyd auch in verdünnter Schwefelsäure lösen und nach Abrauchen und Glühen bei 400—500° als Magnesiumsulfat bestimmen. Im Filtrat des Magnesiumoxalats können die Alkalien in der üblichen Weise bestimmt werden.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **7**, 501 (1894).

Selbstverständlich kann das Magnesium auch durch Titration des in verdünnter Schwefelsäure gelösten Magnesiumoxalat-Niederschlags mit Permanganatlösung bestimmt werden. Eine Analysenvorschrift zur Schnellbestimmung des Magnesiums auf volumetrischem Weg unter Zuhilfenahme der Zentrifuge geben die Verfasser wie folgt an:

5 *ccm* der zu untersuchenden Magnesiumlösung werden in ein Zentrifugengläschen von 125 *ccm* Fassungsvermögen, das vorher mit Eisessig ausgespült worden ist, übergeführt. Bis zum Volumen von 90 *ccm* wird mit Eisessig versetzt, das Magnesium durch langsame Zugabe von 10 *ccm* einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung gefällt und die Fällung im Wasserbad 1 Stde. erwärmt. Dann wird möglichst stark zentrifugiert, bis der Niederschlag sich am Boden des Gläschens abgesetzt hat, was höchstens 10 Min. in Anspruch nehmen soll. Die überstehende Flüssigkeit wird sehr vorsichtig dekantiert oder abgesaugt und mit je 15—25 *ccm* heißer 85%iger Essigsäure auf die übliche Weise so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Calciumchloridlösung keinen Niederschlag mehr zeigt, was im allgemeinen nach drei Waschoperationen erreicht wird. Man löst den gewaschenen Niederschlag im Verein mit den wenigen Kubikzentimetern ohne Niederschlagsverlust nicht entfernbarer Waschflüssigkei in 5%iger Schwefelsäure, spült mit derselben Schwefelsäure in eine Porzellanschale über und titriert die freie Oxalsäure mit Permanganatlösung. 1 *ccm* einer 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 1,216 *mg* Magnesium. Wegen des großen Volumens des Niederschlags sollen möglichst nicht mehr als 25 *mg* Magnesium auf diese Weise bestimmt werden. Der Hauptvorteil dieses Arbeitsverfahrens liegt in der Umgehung der etwas langwierigen Filtration des voluminösen Niederschlags. Die Versuche, das Arbeitsverfahren noch durch Messen des Niederschlagvolumens in graduierten Zentrifugengläschen zu beschleunigen, scheiterten an den nicht reproduzierbaren Resultaten.

Die Vorzüge sowohl der gewichtsanalytischen als auch der maßanalytischen Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumoxalat sind nach Ansicht der Verfasser folgende: Sie ist schneller als die Phosphatmethode und ebenso schnell wie die Oxychinolinmethode. Vor beiden hat sie den Vorteil, daß durch das Arbeiten in stark saurer Lösung keine Alkalien aus Glas oder Porzellan eingeschleppt werden können und das Filtrat direkt zur Alkalienbestimmung benutzt werden kann. Außerdem kann man den geglühten Niederschlag von Magnesiumoxyd oder Magnesiumsulfat leicht auf Verunreinigungen prüfen und diese auf einfache Weise bestimmen oder entfernen. Der hauptsächliche Nachteil der Methode ist das Arbeiten mit heißer konz. Essigsäure, der jedoch bei gutziehendem Abzug nicht sehr ins Gewicht fällt.

Eine Bestimmung von Calciumsulfat im Gips beschreibt W. K. Solotuchin[1]) wie folgt: 0,4 *g* Gips werden mit der doppelten Menge der theoretisch benötigten 0,1 n-Natriumcarbonatlösung 3 bis

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 208 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109, I**, 3084 (1938).

5 Min. gekocht und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur im 200 *ccm*-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. 150 *ccm* der filtrierten Lösung werden in Anteilen von 50 *ccm* mit 0,1 n-Salzsäure titriert unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Die Differenz zwischen der gebrauchten Menge 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und der durch Titration ermittelten Menge 0,1 n-Natriumcarbonatlösung entspricht unter Berücksichtigung der Korrektur für die Löslichkeit von Calciumcarbonat (0,3 *ccm* 0,1 n-Salzsäure für 100 *ccm* der Lösung) der vorhandenen Menge Calciumsulfat ($CaSO_4 . 2\,H_2O$ oder $CaSO_4 . \frac{1}{2}\,H_2O$). Die im technischen Gips vorkommenden Verunreinigungen wie Calciumcarbonat, Sand, Ton, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Calciumoxyd und Bariumsulfat sollen nach Ansicht des Verfassers die Erzielung richtiger Resultate nicht beeinflussen. Nur bei Gegenwart von Calciumsulfid und Calciumsulfit muß eine Oxydation vermieden werden. Bei Anwesenheit von Calciumsulfit wird zuerst wie gewöhnlich titriert, dann Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und mit Natronlauge auf Gelb titriert. Bei der Berechnung wird zum Verbrauch an Salzsäure der Verbrauch an Natronlauge zugezählt, da mit Methylorange als Indikator die Sulfite bis zur Bisulfitstufe titriert werden.

Einen neuen Weg zu einer beschleunigten Methode für die Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd schlägt P. N. Grigorjew[1]) ein. Das Calcium wird nach Richards als Calciumoxalat niedergeschlagen, 2 Stdn. lang erhitzt, die Flüssigkeit tropfenweise mit einer 10%igen Natriumphosphatlösung (Na_2HPO_4) und 10—15 *ccm* 10%igem Ammoniak versetzt und bis zur völligen Abkühlung gerührt. Darauf wird nach Zusatz von 20 *ccm* konz. Ammoniak wieder 5 bis 10 Min. gerührt. Die beiden Niederschläge werden auf ein Glasfilter filtriert, mit 2,5%igem Ammoniak gewaschen und vom Filter mit heißer 10%iger Salpetersäure gelöst. Das Filter wird gut ausgewaschen, die Lösung auf 70—80° erwärmt und mit einer 0,1 n-Permanganatlösung bis zur Rosafärbung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 0,0028 *g* Calciumoxyd. Die titrierte Flüssigkeit wird eingedampft und mit Ammoniak bis zur Trübung neutralisiert, worauf mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure versetzt wird. Nach Zugabe von 10 *ccm* einer gesättigten Ammoniumnitratlösung wird zum Sieden erhitzt, zuerst mit 10 *ccm* und etwas später noch mit 5 *ccm* Molybdatlösung unter Rühren versetzt. Der Niederschlag wird nach 10 Min. auf ein Glasfilter filtriert, mit kalter 1%iger Salpetersäure und darauf mit 1%iger Kaliumnitratlösung ausgewaschen und 1 Stde. lang im Trockenschrank bei 160° gehalten. Nach Abkühlung wird der Niederschlag in einem Überschuß einer 0,1 n-Natronlauge gelöst, die mit 0,1 n-Salzsäure zurücktitriert wird. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge geben, mit 0,000261 multipliziert, die Menge Magnesiumoxyd an.

Eine Bestimmungsmethode der alkalischen Erden auf physikalischer Grundlage hat eine Arbeit von M. G. Wolf[2]) zum Gegen-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 238 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2411 (1938). — [2]) Compt. Rend. **206**, 435 (1938).

stand. Eine Anregung zu dieser Arbeit gaben die Versuche von O. Brill[1]), der den Gehalt an Calcium, Strontium und Barium in Mischungen der Carbonate dieser alkalischen Erden bestimmte, indem er die Carbonate im Kohlendioxydstrom stufenweise auf 920° und 1170° erhitzte und den der Temperatur entsprechenden Gewichtsverlust feststellte. Das Calciumcarbonat zersetzte sich zuerst und darauf das Strontiumcarbonat. Das Barium wurde aus der Differenz berechnet, da sein Carbonat das einzige ist, das bei 1200° unverändert bleibt.

Wolf zeigt nun in seiner Arbeit, daß diese Analysenmethode vereinfacht werden kann, wenn man, anstatt im Kohlendioxydstrom zu arbeiten, den bei den jeweiligen Temperaturen entstehenden Druck des freiwerdenden Kohlendioxyds bestimmt. Die Temperaturen der Zersetzung erniedrigen sich dadurch auf 630° (für Calcium) und 840° (für Strontium) und man kann leicht die Temperatur der Zersetzung des Bariumcarbonats bei 1200° erreichen, wodurch eine direkte Bestimmung des Bariums ermöglicht wird. Die von L. Hackspill und A. P. Kieffer[2]) und von E. Stempfel[3]) beschriebene Apparatur wurde zur Ausarbeitung dieses neuen Verfahrens benutzt. Eine bekannte Mischung reiner Carbonate wurde innerhalb von 2 Stdn. stufenweise auf 1200° erhitzt. Der Druck, der im Kathetometer gemessen wurde, stieg sprunghaft auf 5,7 *mm*. An Hand einer Kurvenzeichnung, die im Original verkleinert wiedergegeben ist, konnten die verschiedenen Abstände der Kurvensprünge ausgemessen werden. Wenn das Volumen der Apparatur bekannt ist, läßt sich leicht das Gewicht des freigewordenen Kohlendioxyds berechnen, das aus jedem der Carbonate herrührt, und daraus der Gehalt an den einzelnen Carbonaten feststellen.

Gefunden wurde in der gewählten Mischung, auf Prozente berechnet:

Calciumcarbonat . . .	40	anstatt	der	gewählten	Menge	von	41,45
Strontiumcarbonat . .	36,96	„	„	„	„	„	36,32
Bariumcarbonat . . .	23,04	„	„	„	„	„	22,23
	100,00						100,00

Eine Fehlerquelle, die durch die Schwierigkeit entstand, das gesamte gebundene Kohlendioxyd vollständig in Freiheit zu setzen, wurde durch unvermeidliche Fehler der Apparatur teilweise kompensiert. Vor allen Dingen ist es nötig, das Volumen des erhitzten Teiles der Apparatur so klein wie möglich zu halten. Bei den beschriebenen Versuchen überschritt es nicht 50 *ccm* bei einem Gesamtvolumen von 7000 *ccm*.

H. Schnellenbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch, Fleischerzeugnissen und Fleischbestandteilen. Zur Prüfung des Fleisches auf Frischheit geht B. A.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **45**, 275 (1905). — [2]) Ann. Chim. (10) **14**, 227 (1930). — [3]) Thèse, Strasbourg, 57 U (1929).

Wassilew[1]) so vor, daß er das kleingeschnittene Fleisch mit Wasser aufkocht und diesen so erhaltenen Auszug mittels der Biuretreaktion, ferner auf die Viscosität und auf Ammoniak prüft. Frisches Fleisch zeigt negative Reaktionen und geringe Viscosität. Während des Kochens prüft man auf Schwefelwasserstoff.

I. A. Artuch[2]) weist darauf hin, daß die Querstreifung der Fleischfasern in verdorbenem Fleisch nicht mehr zu erkennen ist.

Zur Frage des Schwefelwasserstoffs bei der Analyse von in der Wärme erzeugten Fisch- und Fleischprodukten nehmen M. I. Kulenok und G. A. Dahlberg[3]) Stellung. Den durch thermische Zersetzung entstandenen Schwefelwasserstoff können die Verfasser von dem durch Fäulnis entstandenen dadurch unterscheiden, daß sie den Schwefelwasserstoffgehalt nach verschiedenen Zeiten feststellen. Im Falle der thermischen Zersetzung nimmt die Schwefelwasserstoffmenge ab, im Falle der Fäulnis nimmt der Gehalt nach bestimmten Zeiten zu. Hühnerfleisch, das einer thermischen Untersuchung unterworfen war, zeigte z. B. bei der ersten Untersuchung 23,56 *mg*, nach 3 Stdn. 21,30 *mg* Schwefelwasserstoff. Dagegen lieferte verdorbenes Hühnerfleisch bei der ersten Prüfung 7,19 *mg*, nach 3 Stdn. 8,09 *mg* Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung der Qualität von Fleisch und Fleischprodukten haben I. A. Smorodinzew und A. N. Adowzew[4]) eine Methode ausgearbeitet, die auf der Verdauung mit Pepsin beruht. Die Verfasser empfehlen, nach vorheriger Verdauung mit Pepsin entweder eine Formoltitration mit 0,5 n-Natronlauge oder im unverdauten Rest eine Stickstoffbestimmung auszuführen. Im ersten Falle verwendet man für die Verdauung eine 1%ige, im zweiten Fall eine 0,01%ige Pepsinauflösung in Salzsäure bei einem p_H-Wert von 1,4—1,7. Auf 10 Raumteile Lösung komt ein Raumteil Gewebsbrei. Im ersten Fall soll die Verdauung 2—3 Stdn., im zweiten Fall 20—24 Stdn. nicht überschreiten. Auf diesem Wege ist es möglich, den Anteil Bindegewebe der Fleischsorte, den Einfluß vom Alter des Tieres und denjenigen der Aufbewahrungsdauer festzustellen und damit zu einer praktisch genügenden Qualitätsbeurteilung zu gelangen.

Eine empfindliche Probe auf Blutfarbstoffe beschreiben L. B. Jensen und W. M. Urbain[5]). Hierzu legt man ein Stück eines Gewebes in eine frisch bereitete 0,1%ige Lösung von Natriumhydrosulfit. Nach einigen Minuten wäscht man mit Wasser und legt wiederum einige Minuten lang in eine 0,1%ige Natriumnitritlösung. Man wäscht wieder und legt schließlich in eine 0,3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, wobei in Anwesenheit von Blutfarbstoff bzw. Hämoglobinderivaten nach wenigen Minuten eine Grünfärbung auftritt.

Mit der Frage der Bewertung von Fleischbrühwürfeln haben

[1]) Laboratoriumspraxis (russ.) **13**, Nr. 8, 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1490 (1938). — [2]) Problems nutrit. (russ.) **6**, 145 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4732 (1938). — [3]) Problems nutrit. (russ.) **6**, 136 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3131 (1938). — [4]) Ukrain. biochem. Journ. **10**, 309 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4246 (1938). — [5]) Food Research **1**, 275 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1485 (1938).

sich K. Kácl und F. Fink[1]) befaßt. Das Wesentliche der Methode ist bereits früher[2]) berichtet worden. Es ist nur noch zu ergänzen, daß der Kreatiningehalt nach folgender Gleichung berechnet wird:

$$C = 2{,}6 \cdot E \cdot Z,$$

in der C den Kreatiningehalt in *mg*-%, E den festgestellten Extinktionskoeffizienten und Z die Schlußverdünnung bedeutet (bei 10 *ccm* der 5%igen Ausgangslösung und 5 *ccm* des Filtrates nach der Zinkfällung ist $Z = 4 \cdot 10^3$, wenn die 5 *ccm* Filtrat auf 100 *ccm* aufgefüllt worden sind).

R. Strohecker.

Untersuchung von Luft und Staub. Mit der Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Luft haben sich A. A. Christman, W. D. Block und J. Schultz[3]) befaßt. Die empfohlene Methode beruht darauf, daß Palladiumchlorid durch Kohlenmonoxyd reduziert wird und daß der Überschuß an Palladiumchlorid nach Zusatz von Kaliumjodid colorimetrisch bestimmt wird.

Mit der Untersuchung von gefährlichem Staub haben sich H. V. A. Briscoe und J. W. Matthews[4]) befaßt. Die Verfasser beschreiben zwei Typen von Filtern, die sich zum Sammeln von Staubproben für die Mikroanalyse eignen: a) flüchtige, feste Filter, bei denen die Filtermasse durch Sublimation entfernt wird, und b) poröse feste Filter, bei denen die Filtermasse in wäßrigen Lösungsmitteln gelöst und durch Zentrifugieren vom Staub getrennt wird. Für Typ a) werden als Material Naphthalin und Anthracen verwendet. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Fettuntersuchung. Den Benzinpunkt, eine neue Kennzahl für Ricinusöl, besprechen W. Leithe und H. J. Heinz[5]). Sie benutzen die Eigenschaft der Öle, beim Mischen mit Benzin in gewissen Verhältnissen und bei bestimmten Temperaturen Trübungen zu zeigen, zur Erlangung einer scharfen Kennzahl für das zu untersuchende Öl, hier das Ricinuslöl. Das dabei zu verwendende Benzin muß ganz bestimmte Konstanten haben; sie verwenden Benzine der Firma Schering-Kahlbaum A. G. Berlin, die als „Normalbenzin" ($d^{20} = 0{,}691$, n_D (20^0) $= 1{,}3875$; Anilinpunkt $57{,}7^0$) und als „Benzin für refraktometrische Zwecke" ($d^{20} = 0{,}706$, n_D (20^0) $= 1{,}3956$; Anilinpunkt $62{,}9^0$) im Handel sind und stellen Tabellen und Schaulinien auf, die die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Benzinsorten mit Ricinusöl aufzeigen. Aus der so entstehenden Kurve geht hervor, daß die kritische Lösungstemperatur des Ricinusöles für Normalbenzin bei $37{,}2^0$, für Benzin für refraktometrische Zwecke bei $40{,}3^0$ liegt, d. h. bei diesen Temperaturen sind Ricinusöl und Benzin in allen Verhältnissen mischbar; darunter geben Benzin und Ricinusöl für jedes Mischungsverhältnis und jede Temperatur einen anderen Trübungspunkt. Die Lage dieser Trübungspunkte erfährt eine starke Veränderung

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 529 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 189 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 153 (1937). — [4]) Mikrochim. Acta **1**, 266 (1937). — [5]) Fette u. Seifen **44**, 33 (1937).

durch Zusatz fremder Öle, für Ricinusöl-Benzinmischungen, z. B. starke Depressionen der Lage des Trübungspunktes, und zwar am stärksten in konz. Ricinusöl-Benzinmischungen. Da bei diesen Bestimmungen die starke Viscosität solcher konz. Lösungen störend wirkt, so wählt man als günstigstes Verhältnis die Mengen: 6 *g* Öl und 10 *ccm* Benzin und arbeitet zur Bestimmung des „Benzinpunktes" einfach wie folgt: Man wägt in ein kleines Erlenmeyerkölbchen von etwa 25 *ccm* 6 *g* (±0,1 *g*) Ricinusöl ein und pipettiert 10 *ccm* Benzin „für refraktometrische Zwecke" oder „Normalbenzin" hinzu, verstopft das Kölbchen mit Korkstopfen und eingesetztem Thermometer (in $^1/_5$ Grade geteilt, die Kugel muß völlig in die Flüssigkeit eintauchen) und bringt die Mischung in warmem Wasser unter Schütteln zur klaren Lösung. Dann schüttelt man außerhalb des Bades, bis eine deutliche, sofort stark zunehmende Trübung entsteht, wobei die Thermometerkugel fast unsichtbar wird, und liest sogleich die Temperatur ab. Der Punkt ist innerhalb von 0,1—0,2° scharf zu erkennen und bleibt auch bei mehrmaliger Wiederholung gleich. Die Konstanz für Ricinusöl ergab sich aus der Tatsache, daß 15 teils dem Handel entnommene, teils durch Ätherextraktion aus Ricinusbohnen verschiedener Herkunft gewonnene Ölsorten Benzinpunkte innerhalb 32,2 und 34,8° bei Benutzung von Benzin für refraktometrische Zwecke, bzw. 27,9—30° bei Benutzung von Normalbenzin, zeigten. Etwas größere Streuung zeigten technische Ricinusöle, über deren Vorbehandlung nichts bekannt war, und zwar zeigte Refraktometerbenzin 32,0—36,3°, Normalbenzin 27,8—32,4°. Besonders wertvoll war die Erkenntnis, daß selbst ein größerer Gehalt an freien Ricinusfettsäuren den Benzinpunkt nicht merklich veränderte; selbst versuchsweise zugesetzte 10% freie Fettsäure (durch Verseifen aus Ricinusöl gewonnen) ergaben keine merkliche Änderung der Lage des Benzinpunktes; man hat also nicht nötig, die Öle vor der Durchführung der Prüfung zu entsäuern. Über die Depression des Benzinpunktes von Ricinusöl durch Zusatz fremder Öle berichtet folgende Tabelle:

	Refraktometer-Benzin °	Normalbenzin °
Rizinusöl rein	32,7	28,8
„ mit 5% Leinöl	29,5	25,6
„ „ 10% „	26,2	22,5
„ „ 5% Sonnenblumenöl	29,6	25,8
„ „ 10% „	26,9	23,1
„ „ 5% Erdnußöl.....	29,7	25,9
„ „ 10% „	27,2	23,4
„ „ 5% Sojaöl	29,9	26,0
„ „ 10% „	27,3	23,6
„ „ 5% Rüböl	30,0	26,7
„ „ 10% „	28,5	25,1

Ein Zusatz von nur 2% fremder Öle verursacht demnach eine Depression von etwa 1,2°, die bereits außerhalb der Streuung für reine Ricinusöle liegt; von 2% an sind daher Zusätze der genannten fremden Öle deutlich zu erkennen, das Verfahren ist also zur Reinheitsbestimmung rasch, einfach und zuverlässig.

Zur Molekulargewichtsbestimmung von Lipoiden bringt H. Schmalfuß[1]) einen Beitrag [III. Mitteilung der Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (D.G.F.)]. Angeregt durch eine Diskussion über einen Druckfehler in einer Arbeit von B. Rewald[2]) über die Bestimmung des Lipoidgehaltes kritisiert der Verfasser die auf diesen Gebieten herrschende Unsicherheit, die dadurch entsteht, daß man annimmt, in einem Phosphatid seien die einzelnen Bestandteile zu gleichen Teilen vorhanden, und aus dem Phosphatgehalt ein „mittleres Molekulargewicht" von 787—788 errechnet. Der Verfasser schlägt vor, für jedes Material den wahren Phosphorgehalt genau zu bestimmen und daraus den Phosphatidgehalt zu berechnen.

Zur refraktometrischen Fettbestimmung in Ölsaaten (Benzinverfahren) empfehlen W. Leithe und H. Lamel[3]) zwei Arbeitsweisen, die in wenigen Minuten genaue Ergebnisse für die Betriebskontrolle von Ölmühlen und für Reihenbestimmungen des Saatzüchters liefern. In beiden Fällen wird das Fett der Probe in einer gemessenen Menge eines Lösungsmittels aufgenommen, das sich bezüglich seines Brechungsvermögens möglichst weit vom Fett unterscheidet; die im Refraktometer bestimmte Brechungsänderung der Fettlösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel dient dann als Maß für die vorhandene Fettmenge. Das eine Verfahren[4]) verwendet eine Benzinfraktion, deren Brechungsindex am Anfang der Skala des Prismas III des Eintauchrefraktometers von Zeiss liegt. Nach dem anderen Verfahren[5]) bedient man sich des extrem stark lichtbrechenden Bromnaphthalins als Lösungsmittel und benutzt als Meßinstrument das Universalrefraktometer nach E. Abbe[6]). Letzteres ist besonders einfach zu handhaben, das erstere steht öfter zur Verfügung. Das Benzinverfahren ist besonders dann anzuwenden, wenn Kuchen oder Schrote schon vor der Analyse in einer Versuchsmühle sehr fein gemahlen werden können; so braucht beim Benzinverfahren infolge des besseren Extraktionsvermögens des Benzins die eingewogene Probe nicht mehr mit Sand vermahlen zu werden, sondern wird unmittelbar mit Benzin geschüttelt: 2 *g* des Durchschnittsmusters werden mit etwa der doppelten Menge Seesand und der halben Menge wasserfreiem Natriumsulfat in einer Porzellanreibschale 3—5 Min. lang sehr sorgfältig und kräftig gerieben. Man führt das Gemenge in Zentrifugengläser von etwa 20 *ccm* Inhalt über und entfettet die Reibschale durch Nachreiben mit einer kleinen Menge Seesand (bei sehr fettreichen Samen

[1]) Fette u. Seifen **44**, 60 (1937). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 477 (1928). — [3]) Fette u. Seifen **44**, 140 (1937). — [4]) W. Leithe, Angew. Chem. **47**, 734 (1934). — [5]) W. Leithe, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 33 (1935); vgl. diese Ztschrft. **108**, 300 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **19**, 297 (1880).

2mal), pipettiert 5 *ccm* Benzin (Schering-Kahlbaum „für refraktometrische Zwecke") hinzu, verschließt mit einem fehlerfreien Korkstopfen und schüttelt etwa 2 Min. lang, zentrifugiert kurze Zeit und gießt die klaren Fettlösungen möglichst vollständig in die Refraktometergläschen, die sofort mit Korkstopfen verschlossen und in das zum Eintauchrefraktometer gehörige Temperierbad eingesetzt werden. Zugleich bestimmt man unter genau gleichen Meßbedingungen (Temperatur, Art der Ablesung) die Refraktometeranzeige des reinen Benzins und zieht diese von der der Fettlösung ab. Da es sich gezeigt hat, daß die Meßgröße Δ R (Refraktometerdifferenz der beiden Anzeigen für Reinbenzin und Fettlösung) bei Zimmertemperaturen von 10—30° C praktisch gleich bleibt, so kann das Temperierbad der jeweiligen Raumtemperatur angepaßt werden, die schärfsten Ablesungen erhält man, wenn das Temperierbad um etwa 1° C wärmer ist als die Zimmerluft; keinesfalls soll es kälter sein. Das günstigste Verhältnis ist in der Regel 2 *g* Mehl auf 5 *ccm* Benzin, bei schwer vermahlbarer Sojasaat wird 1 *g* auf 3 *ccm* empfohlen. Bei fettarmen Proben kann man die Meßgenauigkeit steigern, indem man vom Probegut mehr nimmt, z. B. von Sojamehl 3—4 *g* auf 5 *ccm* Benzin[1]). Natürlich verwendet man immer das gleiche Benzin; empfohlen wird von den Verfassern das oben genannte Benzin „Schering-Kahlbaum für refraktometrische Zwecke" ($n_D^{17,5} = 1{,}3967$; $d_{20} = 0{,}706$), das die Verfasser „Spezialbenzin I" nennen. Da bei Meßtemperaturen über 22° C die Refraktometeranzeige nicht mehr in die Skala von Prisma III fällt, verwenden die Verfasser bei höheren Zimmertemperaturen eine leicht herstellbare Mischung aus 4,40 Gewichtsteilen Spezialbenzin I und 1 Gewichtsteil reinen Cyclohexans. Diese Mischung nennen die Verfasser Spezialbenzin II ($n_D^{17,5} = 1{,}4018$, $n_D^{25} = 1{,}3981$). Die Pipette zum Abmessen muß mit einer Temperaturskala versehen sein, damit immer die gleiche Gewichtsmenge von 3,52 *g* Benzin I bzw. 3,58 *g* Benzin II ausfließt. Der Arbeit sind Tabellen für die Temperaturkorrektionen für die Brechung der reinen Öle nach Durchschnittswerten, ferner eine große Tabelle für 5 Ölsorten beigegeben, um die Fettprozente nach Δ R für die beiden Benzine I und II direkt und nach Umrechnung ablesen zu können. Weichen die Brechungsindices der zu untersuchenden Öle stark von diesen Werten ab, so täuscht das Öl am Refraktometer einen abweichenden Fettgehalt vor. Der Fehler wird um so größer, je höher der Fettgehalt bzw. der gemessene Δ R-Wert ist. Auch für diese Abweichungen vom Tabellenwert ist eine Korrekturtabelle beigegeben. Von Samen unbekannter Herkunft hat man also mittels einer kleinen Presse einige Tropfen Öl abzupressen und den Brechungsindex zu bestimmen[2]). Bei dem Verfahren mit Bromnaphthalin[3]) fällt wegen der größeren Differenz diese Fehlerquelle weniger ins Gewicht[4]). Die Übereinstimmung der beiden

[1]) W. Leithe und Erika Müller, Angew. Chem. **48**, 414 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 141 (1936). — [2]) W. Leithe, Angew. Chem. **48**, 487 (1935). F. Fritz, Chem. Ztg. **59**, 695 (1935); vgl. diese Ztschrft. **113**, 237 (1938). — [3]) W. Leithe und H. Lamel, Fette u. Seifen **43**, 247 (1936). — [4]) W. Leithe, Angew. Chem. **47**, 734 (1934). W. Leithe und Erika Müller, vgl. diese Ztschrft. **105**, 141 (1936).

Verfahren mit den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ist sehr gut. Die Abweichung beträgt etwa $\pm 0{,}1-0{,}2\%$.

Über refraktometrische Fettsäurebestimmungen in Türkischrotölen berichten W. Leithe und H. Lamel[1]). W. Leithe und H. J. Heinz[2]) haben ein refraktometrisches Schnellverfahren zur Fettsäurebestimmung in Seifen und Waschpulver beschrieben, das die Verfasser auf Türkischrotöl ausdehnen: Man erhitzt 2 *g* Türkischrotöl in einem mit Glasstopfen verschließbaren Jenaer Glasrohr von etwa 50 *ccm* Inhalt mit 10 *ccm* Salzsäure [2 Raumteile konz. Salzsäure (D 1,19) + 1 Raumteil Wasser] und einem Siedesteinchen 20 Min. über kleiner Flamme zum Sieden, wobei ein Steigrohr mit Korkstopfen als Kühler dient, läßt auf etwa 50—70° C abkühlen, versetzt mit 3 *ccm* Bromnaphthalin und schüttelt 2 Min. kräftig. In der Regel setzt sich die Bromnaphthalin-Fettsäurelösung von selbst gut ab, anderenfalls wird kurz zentrifugiert. Die Übertragung einiger Tropfen dieser Lösung auf das Prisma des Abbe-Refraktometers erfolgt am besten mit Hilfe eines „Scheideröhrchens". Hierzu wird ein Glasröhrchen von etwa 20 *cm* Länge einseitig zur Spitze ausgezogen und in das nicht ausgezogene Ende ein Wattebausch eingepreßt. Man saugt etwa 1 *ccm* der Fettsäurelösung auf, dreht das Röhrchen um und läßt die Lösung durch den Wattebausch am anderen Ende klar abrinnen. Über die Einzelheiten der refraktometrischen Bestimmung ist das Original und eine frühere Arbeit der Verfasser[3]) einzusehen. Vergleiche der Ergebnisse der neuen Methode mit gewichtsanalytischen Bestimmungen zeigten gute Übereinstimmung, weshalb das geschilderte Verfahren wegen seiner raschen, einfachen und genauen Durchführung zur ständigen Betriebskontrolle empfohlen werden kann.

Über die Hydroxylzahl berichtet H. P. Kaufmann[4]) in der IV. Mitteilung der Gemeinschaftsarbeit der D.G.F.[5]): Die exakte Bestimmung der Hydroxylzahl, d. h. des Laugenverbrauchs für die Hydroxylgruppen in 1 *g* Fettprodukten, bietet bei der Ausdehnung auf sämtliche Fette Schwierigkeiten, wenn z. B. Hydroxylgruppen von Oxysäuren, ein- und mehrwertigen aliphatischen und hydroaromatischen Alkoholen und ein- und zweisäurigen Glyceriden gleichzeitig vorliegen oder oxydierte und polymerisierte Fette zu analysieren sind, da hier aus Oxyden oder inneren Anhydriden nachträglich Hydroxylgruppen entstehen können. Bis heute existiert keine Methode, die allen Fällen durch Bestimmung einer Gesamthydroxylzahl gerecht wird. Für natürliche Fette hält die Deutsche Delegation der D. G. F. die Acetylierung bei Gegenwart von Pyridin nach A. Verley und Fr. Bölsing[6]) für am besten geeignet, während die übrigen Methoden bei der Nachprüfung Mängel aufweisen.

Deutsche Pyridinmethode: Man wägt je nach Höhe der zu erwartenden Hydroxylzahl 1—1,5 *g* des Produktes in einen 150 *ccm*-

[1]) Fette u. Seifen **44**, 111 (1937). — [2]) Angew. Chem. **49**, 412 (1936). — [3]) Fette u. Seifen **43**, 247 (1936). — [4]) Fette u. Seifen **44**, 150 (1937). — [5]) Deutsche Gesellschaft für Fettforschung. — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 3354 (1901); vgl. diese Ztschrft. **41**, 441 (1902).

Stehkolben ein, gibt aus einer Mikrobürette (10 *ccm* Inhalt, eingeteilt in 0,05 *ccm*) ein genau gemessenes Acetylierungsgemisch, bestehend aus 1 Raumteil Essigsäureanhydrid und 3 Raumteilen Pyridin (letzteres frisch über Bariumoxyd destilliert) hinzu. Bei einer Hydroxylzahl von etwa 200 sind 5 *ccm* Acetylierungsgemisch erforderlich. Die Menge muß derart bemessen sein, daß das angewendete Essigsäureanhydrid mindestens zur Hälfte wieder zurücktitriert wird. Der Stehkolben wird mit einem Glastrichter verschlossen und 1 Stde. lang in ein Glycerinbad von 95° C gestellt, und zwar so, daß der Kolben 1 *cm* tief in das Glycerin eintaucht. Man nimmt dann den Kolben aus dem Glycerinbad heraus, läßt abkühlen und spritzt nun Trichter und Kolbeninnenwandung mit einem sehr feinen Wasserstrahl von 0,5—1 *ccm* ab; die Anwendung von mehr Wasser verursacht leicht eine Entmischung der Flüssigkeit. Bei Zersetzung des Anhydrids tritt Erwärmung ein; man läßt deshalb abermals abkühlen, gibt dann etwa 5 *ccm* neutralisierten Alkohols zu und titriert mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein zurück. Selbstverständlich hat jedesmal ein Blindversuch unter genau den gleichen Bedingungen nebenher zu gehen. Berechnung:

$$\text{Hydroxylzahl } (= \text{OH-Z.}) = \frac{\text{verbrauchte } ccm \text{ 0,5 n-KOH-Lösung} \times 28{,}055}{\text{Einwage}} + \text{Säurezahl des Untersuchungsmaterials.}$$

Über Walöl-Normung schreibt H. P. Kaufmann[1]) in der V. Mitteilung der Gemeinschaftsarbeit der D.G.F. als Berichterstatter und gibt zugleich einen Entwurf über die Durchführung der Untersuchungsverfahren für Walöl bekannt. Behandelt werden folgende Methoden:

Bestimmung des Wassergehaltes a) durch Trocknen, b) durch Destillation mit Xylol. Prüfung des Schmutzgehaltes, d. h. des Gehaltes des Öles an Verunreinigungen, die in Fettextraktionsmitteln unlöslich sind und die bei Erwärmung des Öles bis 105° C nicht verdampfen. Bestimmung der Verseifungszahl. Prüfung des Gehaltes an unverseifbaren Bestandteilen. Prüfung des Gehaltes an freien Fettsäuren. Farbbestimmung. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Über die Hexabromidzahl macht H. P. Kaufmann[2]) als Berichterstatter der D.G.F. folgende Angaben: Die Hexabromidzahl ist die aus 100 *g* Fettsäuren durch Brom gefällte Menge Hexabromstearinsäure. Da diese Reaktion infolge Auftretens von Isomerierungsvorgängen nicht quantitativ verläuft, so handelt es sich bei der Bestimmung der Hexabromidzahl um einen Teilwert; Art der Bromierung, Menge der Lösungsmittel, Temperatur usw. sind von großem Einfluß, so daß eine konventionelle Methode dringend erforderlich ist. Die Hexabromidzahl ist nach der internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe (I. C.) das Gewicht der in Äther von 0° C unlös-

[1]) Fette u. Seifen **44**, 196 (1937). — [2]) Fette u. Seifen **44**, 15 (1937).

lichen bromierten Fettsäuren, bezogen auf 100 *g* Fettsäuren des Versuchsfettes. Auf Grund dieser Festsetzung wird vom Verfasser eine eingehende Besprechung der geprüften Untersuchungsmethoden durchgeführt.

Isolierung der Säuren: 5 *g* Öl werden mit 25 *ccm* alkoholischer genau n-Lauge ½ Stde. am Rückflußkühler verseift. Man fügt 50 *ccm* siedendes Wasser hinzu, verjagt durch Kochen den größten Teil des Alkohols und führt in einen Scheidetrichter über, indem man den benutzten Kolben 2mal mit kochendem Wasser ausspült, fügt n-Salzsäure hinzu, bis Methylorange saure Reaktion anzeigt, läßt erkalten und gibt 40 *ccm* Äther, der bei 0° C mit Hexabromid gesättigt ist, hinzu. Nun schüttelt man vorsichtig durch und läßt die untere Schicht nach dem Absitzen ablaufen, wäscht 2mal die Ätherschicht mit je 50 *ccm* destilliertem Wasser, gießt die ätherische Lösung in ein Meßkölbchen von 50 *ccm* Inhalt, füllt mit Äther bis zur Marke auf und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Kann die Bestimmung nicht sofort durchgeführt werden, so füllt man den freien Raum des Meßkölbchens mit Kohlendioxyd und verschließt mit einem Korkstöpsel; die Untersuchung kann dann am nächsten Tag vorgenommen werden.

Bromierung der Säuren: Man bringt 10 *ccm* der ätherischen Lösung in ein gewogenes und vorher auf 0° C abgekühltes Zentrifugierröhrchen, fügt 1 *ccm* Eisessig hinzu, verkorkt, läßt 10 Min. in schmelzendem Eis stehen und fügt dann eine sorgfältig entwässerte Lösung von reinem Brom in Äther zu, die man durch Lösen von 4 *ccm* Brom in 196 *ccm* Äther unter Kühlung erhalten hat. Die Bromlösung gibt man in Anteilen von je ½ *ccm* unter Schütteln und Abkühlen bis zur bleibenden Rotfärbung zu, verkorkt dann das Zentrifugenröhrchen, läßt 3 Stdn. in schmelzendem Eis stehen, zentrifugiert 4 Min., dekantiert die klare Flüssigkeit und fügt 20 *ccm* eiskalten Äther zu. Nun bringt man mit Hilfe eines kleinen Rührers, den man schließlich mit 5 *ccm* Äther abspült, den Niederschlag in Suspension. Darauf zentrifugiert man 2 Min. und wäscht 3mal mit je 20—25 *ccm* Äther nach. Nach dem letzten Dekantieren trocknet man den Niederschlag bei 85—90° C, läßt erkalten und wägt. Das so erhaltene Gewicht der Hexabromide aus 5 *g* Fett rechnet man auf 100 *g* Fettsäuren um.

Das Französische Nationallaboratorium für Fette, Marseille, hatte hierzu folgende Abänderung vorgeschlagen: Statt die Bromlösung in kleinen Mengen zuzufügen, versetzt man auf einmal mit 50 *ccm* frisch bereiteter, eisgekühlter Bromlösung, schüttelt und läßt das bromierte Produkt etwa 3 Stdn. in schmelzendem Eis stehen; dann wird wie oben weiter gearbeitet. Nach diesen beiden Methoden haben vier deutsche Firmen ein von der I. C. aus Marseille eingesandtes Muster untersucht und beträchtliche Differenzen sowohl innerhalb der einzelnen Firmen als auch der vier Gruppen untereinander festgestellt. In ihren Bemerkungen wird gerügt, daß das einmalige Ausäthern die Fettsäuren nicht quantitativ erfasse, daß das Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat im Meßkölbchen zu volumetrischen Ungenauigkeiten führe und daß

sich die Ätherlösung beim Zentrifugieren stark (bis auf +5 bis 7° C) erwärme und dadurch Hexabromid in Lösung gehe. Deshalb schlägt die Deutsche Kommission der D. G. F. vor: a) Mindestens 2mal mit der gleichen Äthermenge zu extrahieren, b) die Fettsäuren nach dem Isolieren und Trocknen abzuwägen, c) tropfenweise Brom in elementarer Form aus einer Mikrobürette zufließen zu lassen, um auch mit kleinen Zentrifugen arbeiten zu können. Sie empfiehlt folgende Methode in Anlehnung an die deutsche Einheitsmethode, entsprechend dem Vorschlag von A. Eibner und H. Muggenthaler[1]). Abscheidung der Fettsäuren: Man verseift in üblicher Weise 10 *g* Fett mit 50 *ccm* alkoholischer 2 n-Kalilauge und destilliert anschließend den größten Teil des Alkohols ab, löst die Seife in 100 *ccm* Wasser und spült mit weiteren 50 *ccm* Wasser die noch warme Seifenlösung in einen Scheidetrichter. Man setzt nun Schwefel- oder Salzsäure bis zur Rotfärbung von Methylorange (etwa 25 *ccm* 5 n-Säure) zu und extrahiert die abgeschiedenen Fettsäuren mit 2mal 100 *ccm* Äther, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, besser mit 10%iger Kochsalzlösung neutral, trocknet sie in einem Erlenmeyerkolben ½ Stde. mit entwässertem Natriumsulfat, filtriert, destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und trocknet zuletzt im Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom. — Bromierung: Je nach dem erwarteten Gehalt an Linolensäure wägt man 1—3 *g* Fettsäuren in ein Zentrifugenglas bekannten Gewichts von etwa 50 *ccm* Fassungsvermögen, löst in 25 *ccm* Äther und kühlt 10 Min. auf — 10°C ab. Darauf läßt man aus einer Mikrobürette unter ständiger Kühlung tropfenweise Brom bis zur bleibenden Rotfärbung zufließen (etwa 0,4—1,2 *ccm*), indem man das Brom an der Gefäßwand herabfließen läßt. Nach jedem Tropfen wird gut umgeschüttelt. Man läßt das verkorkte Zentrifugenglas 2 Stdn. bei — 5°C stehen, zentrifugiert dann 4 Min., dekantiert die klare Flüssigkeit, fügt 20 *ccm* Äther (— 10° C, zweckmäßig mit Hexabromid gesättigt) hinzu, rührt mit einem Glasstab den Niederschlag auf, zentrifugiert wieder und wiederholt das Auswaschen mit Äther (— 10°), bis der Niederschlag rein weiß ist, wozu gewöhnlich insgesamt 4 × 20 *ccm* genügen. Nach dem letzten Dekantieren trocknet man die Hexabromide im Röhrchen 30 Min. bei etwa 90° C, läßt erkalten und wägt. Statt zu zentrifugieren kann man auch in einen Gooch- oder Glasfiltertiegel filtrieren und auswaschen. — Auswertung: Das erhaltene Hexabromid muß rein weiß sein, bei 176—180° C schmelzen und sich beim Kochen in der 50fachen Menge Benzol völlig lösen. Ein benzolunlöslicher Rückstand weist auf höhere Bromide (Tranfettsäuren) hin. Als Reinheitskontrolle kann die Bestimmung des Bromgehaltes (Theorie = 33,3% Br) dienen. Mit 0,36 multipliziert, ergibt die Hexabromidzahl den ein schwerlösliches Hexabromid liefernden Anteil der Linolensäure. Berechnung (e = Einwage der Fettsäuren, a = Gewicht des erhaltenen Hexabromids): Hexabromidzahl $= \frac{500 \times a}{e}$.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 508 (1913); **76**, 303 (1929).

Weitere Diskussionen beziehen sich auf eine zu bestimmende Polybromidzahl, die die in Benzol unlöslichen Tranfettsäurebromide einschließt. Hinsichtlich des Entwurfes von Margaillan und von Truyn ist eine weitere Veröffentlichung der D.G.F.[1]) einzusehen.

K. Fresenius.

Zur Bestimmung der Lichtechtheit von Farben und Farbstoffen bringen R. Toussaint und J. Pinte[2]) folgende Vorschläge: Man setzt die Farben dem freien Sonnenlicht ohne Dazwischenschalten einer Glasscheibe und senkrecht zu den Sonnenstrahlen mehr als 10000 Luxstunden aus, und zwar sollen unechte Farben 1 Million Luxstunden adsorbieren und echte Farben 4 Millionen Luxstunden. Nach dem Aussetzen, das also etwa 20—80 Stdn. kräftiger Sommersonne entspricht, ist die Entfärbung stets stark genug, um gemessen werden zu können. Die Lichtstärke wird durch ein besonders konstruiertes Insolameter, eine Art Heliostat, im Wege einer photoelektrischen Zelle und eines Zählers gemessen. Die Entfärbung wird dann durch eine Differentialkurve des entfärbten Musters in bezug auf das nicht entfärbte Muster dargestellt und mittels Photocolorimeters mit photoelektrischer Zelle und sechs Filtern: rot, orange, braun, grün, blau und violett, deren sehr enge Strahlenbündel vollkommen bekannt und fast monochromatisch sind, gemessen. Indem man nach und nach hinter jedem Filter das Prüfmuster und das Urmuster der Zelle aussetzt, kann man die Vergleichskurven (gefärbtes Muster) oder Farbkurven (weißes Muster) mit sechs Fixpunkten im sichtbaren Spektrum errichten; die gemessene Entfärbung kann man dann sehr einfach auf die Summen der sechs Abstände oder Differenzen der Ordinaten zwischen dem Urmuster und dem Vergleichsmuster zurückführen. Daraus folgt für eine gegebene Insolation ein Index absoluter Beständigkeit, der unabhängig vom freien Auge und jedem Vereinbarungsstandard ist. Nach 1 Million Luxstunden kann die Entfärbung zwischen 10 — für die lichtechtesten Farben — und bis zu 1000 für die am leichtesten flüchtigen Farben betragen. Für den Praktiker, der sich besonders bei den helleren Tönen leicht verschätzt und deshalb von den Angaben der geschilderten Methode abweicht, wird vorgeschlagen, die absolute Entfärbung mit einem Koeffizienten zu multiplizieren, um sie auf die scheinbare Entfärbung abzustimmen; der Faktor schwankt erfahrungsgemäß von 1 für die sehr dunklen bis zu 4 für die sehr hellen Farbtöne.

K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Über die analytische Bestimmung der Vitamine A, B_1, B_2 und C. Für viele Vitamine ist auch heute noch die biologische Bestimmungsmethode angezeigt, nämlich da, wo wir noch nicht über eine genügend empfindliche und spezifische chemische Methode verfügen. Es wird zwar den biologischen Methoden im allgemeinen eine große Spezifität

[1]) Fette u. Seifen **44**, 113 (1937). — [2]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 266 (1937)

zuerkannt, aber auch sie arbeiten mit einer erheblichen Fehlerbreite, die in der Eigenschaft und in individuellen Faktoren der Versuchstiere begründet ist und $\pm 20\%$ betragen kann. Die Vitaminmengen, die dem Analytiker praktisch zur Verfügung stehen, sind außerordentlich klein, und daher kommt eine präparative Aufarbeitung nicht in Frage. Es handelt sich also bei der Bestimmung von Vitaminen in biologisch wichtigen Präparaten oder dergleichen um den quantitativen Nachweis neben anderen, meist ähnlichen Stoffen oder zum mindesten neben Stoffen, die ähnliche Reaktionen geben, wie das gesuchte Vitamin. Nur in den wenigsten Fällen gelingt es, durch entsprechende Aufarbeitung der Lösungen eine Entfernung der störenden Begleitstoffe zu erzielen, und es müssen daher Störungen durch Begleitstoffe mit in Kauf genommen werden. Die hierdurch bedingten Fehler sind je nach dem Substrat verschieden; sie sind von Fall zu Fall zu ermitteln und in Rechnung zu setzen.

Was nun die Übereinstimmung des biologischen Testes mit einer chemischen analytischen Methode betrifft, so kann es vorkommen, daß die chemische Bestimmung in einzelnen Fällen vollkommen versagt, weil es keine Möglichkeit gibt, unspezifisch reagierende Stoffe abzutrennen. Die Werte fallen zu hoch aus, wie z. B. bei älteren Untersuchungen über den Vitamin C-Gehalt von Organen. Hier ist der biologische Test entscheidend. Es gibt aber auch andere Fälle, wo zwar die chemische Analyse höhere Werte liefert als der biologische Test, letzterer aber zu niedrige Werte anzeigt, weil die biologische Wirkung durch Anwesenheit mehrerer Vitamine oder Provitamine gehemmt wird. So findet man z. B. in Pflanzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vitamin C und Carotin zu wenig Vitamin D mit dem biologischen Test, weil die Wirkung durch das gleichzeitig anwesende Carotin gehemmt wird. Derartige Verhältnisse müssen von Fall zu Fall untersucht werden. Aber abgesehen von diesen Spezialfällen haben sich die chemischen Methoden in der Praxis, besonders im präparativen Laboratorium, ausgezeichnet bewährt, und sie werden ihren Platz auch weiter behaupten.

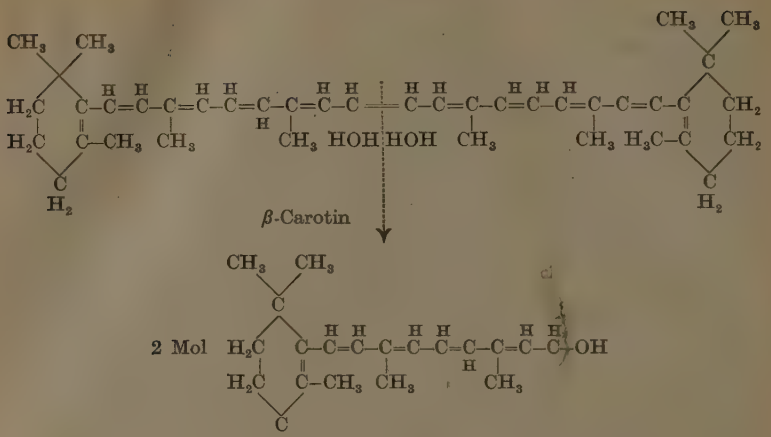
Bei der ungeheuren Zahl von Arbeiten, die bereits auf dem Gebiet der Vitaminbestimmung vorhanden sind, kann sich ein Referat nur auf wenige Punkte beschränken. Einen Überblick über das Gebiet geben, um einige zu nennen, u. a. die Bücher von C. Bomskov[1]), W. Stepp, J. Kühnau und H. Schroeder[2]), H. Bredereck und M. Mittag[3]), F. Gstirner[4]), K. Hinsberg und K. Lang[5]).

Letztere geben vor allem einen Überblick über die Literatur und zeigen auch die zahlreichen methodischen Schwierigkeiten auf.

Vitamin A und Carotin.

Das β-Carotin ist das Provitamin A, es wird im Organismus quantitativ in Vitamin A übergeführt.

[1]) Methodik der Vitaminforschung (1935). — [2]) Die Vitamine und ihre klinische Anwendung, 2. Aufl. (1938). — [3]) Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung (1938). — [4]) Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium (1939). — [5]) Klinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch, S. 432 u. f. (1938).



Vitamin A.

Zur Prüfung der biologischen Wirksamkeit ist daher nicht immer eine getrennte Bestimmung notwendig. Es stehen für das Vitamin A drei verschiedene Methoden zur Verfügung:

1. Die spektrographische Methode. Es wird die Extinktion bei 328 $m\mu$ gemessen. Bei dieser Wellenlänge des Lichtes hat Vitamin A ein Maximum der Absorption.

2. Direkte colorimetrische Methoden, bei welchen die Blaufärbung gemessen wird, die Vitamin A (und Carotin neben anderen, chemisch gar nicht verwandten Stoffen) mit Antimontrichlorid nach F. H. Carr und E. A. Price[1]) ergibt.

3. Die direkte jodometrische Bestimmung mit 0,01 n-Jodlösung. Diese ist natürlich nur in reinen (kolloidalen wäßrigen) Lösungen anwendbar und wird von V. Soljanikowa-Nikolskaja[2]) beschrieben. 1 Mol. Vitamin A verbraucht dabei 8 Atome Jod, entsprechend der Zahl der Doppelbindungen in der Seitenkette. Dieses Verfahren besitzt in der Praxis nur geringe Bedeutung.

Bei der Bestimmung von Vitamin A nach Carr-Price ist natürlich die Auswertung mit dem Lovibond-Tintometer heute durch die Konstruktion besserer Absolutcolorimeter überholt. Eine Kritik der Verfahren finden wir bei W. J. Nijveld[3]). Er empfiehlt die Messung im Stufenphotometer nach Zeiss, hierzu ist die Anweisung von K. Ritsert[4]) brauchbar.

Herstellung der Antimontrichloridlösung in Chloroform. Das Chloroform wird durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit, dann getrocknet und durch Destillation gereinigt. Es ist für die Farbentwicklung wesent-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 79 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. **6**, 117 (1937). — [3]) Chem. Weekbl. **34**, 379 (1937). — [4]) Mercks Jahresbericht **49**, 19, 23, 27 (1935).

lich, reines wasserfreies Chloroform zu haben. Das Antimontrichlorid wird am besten aus Chloroform umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wird eine bei 20° C gesättigte Lösung in Chloroform hergestellt, deren Gehalt an Antimontrichlorid durch Titration mit 0,1 n-Jodlösung bestimmt werden kann. Die Lösung muß 21—23% Antimontrichlorid enthalten. Es empfiehlt sich, die Lösung in kleinen braunen Glasstöpselflaschen aufzubewahren oder in Ampullen einzuschmelzen, weil durch Feuchtigkeit der „Blauwert" erheblich vermindert wird.

Für die Bestimmung von Vitamin A in Lebertran ergibt sich z. B. folgende Vorschrift:

10 *g* Lebertran werden mit 2,5 *g* Kaliumhydroxyd und 10 *ccm* Alkohol unter Stickstoff 15 Min. bei Siedetemperatur verseift. Dann verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Äther, bis sich kein Vitamin mehr extrahieren läßt, mindestens 3mal mit insgesamt etwa 200 *ccm* Äther. Die Ätherlösungen werden mehrfach mit Wasser, 1mal mit 2%iger Natronlauge, wieder mehrmals mit Wasser gewaschen, der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet und schließlich unter Luftabschluß abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und in einer abgemessenen Menge Chloroform, z. B. 1,00 *ccm*, gelöst. 0,25 *ccm* dieser Lösung mischt man mit 2,50 *ccm* Antimontrichloridreagens in der Meßküvette (1 *cm* Schicht) des Stufenphotometers und mißt die Extinktion sofort, da die maximale Farbe bereits nach 10 Sek. eintritt. Als Filter benutzt man S 61, da die für das Vitamin A auftretende spezifische Adsorptionsbande bei 610—620 $m\mu$ liegt. Die Ablesungen werden mit verschiedenen Proben wiederholt; dann wird das Mittel genommen. Zur Bestimmung der Eichkurve nimmt man eine Lösung von Vogan oder reinem Vitamin A verschiedener Konzentration in Chloroform, aus welcher sich die spezifische Extinktion berechnen läßt. Die Ablesungen bleiben innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 5\%$, wenn die Extinktionen zwischen 0,2—0,35 liegen.

An Stelle des Colorimeters mit direkter Beobachtung kann ein photoelektrisches Colorimeter treten, wie es G. V. Troitzky[1]) empfiehlt. Derartige Instrumente, welche zudem gestatten, mit vollkommen monochromatischem Licht zu arbeiten, werden heute schon fabrikmäßig hergestellt und stellen die idealste Lösung der Lichtabsorptionsmessung dar.

Carotin.

Für die exakte Bestimmung des Carotins ist die Trennung von Lycopin und Xanthophyllestern erforderlich. R. Kuhn und H. Brockmann[2]) schreiben vor, das frische oder getrocknete Material mit Methylalkohol und Benzin erschöpfend zu extrahieren und die vereinigten Extrakte mit Wasser zu entmischen. Im Benzin verbleiben neben Carotinen noch Xanthophyllester, die nach dem Verseifen mit Kalilauge durch Methylalkohol entfernt werden können. Eine Trennung von Lycopin gelingt durch Adsorption an Aluminiumoxyd. Die Carotine

[1]) Bull. Biol. Méd. exp. (russ.) **3**, 191 (1937). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **206**, 41 (1932).

können colorimetrisch gegen eine Lösung von Azobenzol direkt gemessen werden. Nach C. L. Connor[1]) kann man als Vergleichslösung Kaliumbichromat nehmen (0,02% =0,0001% Carotin), jedoch macht A. Krogis[2]) darauf aufmerksam, daß die Farbe des Bichromats vom p_H-Wert abhängig ist.

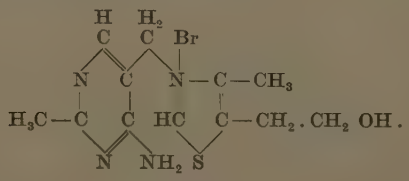
Die Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Vitamin A und Carotin im Serum sind von Gstirner[3]) eingehend dargestellt worden. Sie gründen sich auf eines der oben erwähnten Verfahren. In den meisten Fällen erfolgt Eiweißfällung im Serum durch Alkohol, Extraktion des Niederschlages mit Benzin und anschließend Entmischung usw. wie oben.

E. Schneider und E. Widmann[4]) finden folgende Werte:

Alter der Versuchsperson	Carotin *mg*-%	Vitamin A Lovibond-Einheiten
10—19	0,033	47
20—29	0,035	49
30—39	0,035	70
40—49	0,030	50
50—59	0,043	50
60—69	0,047	37
70—79	0,080	—

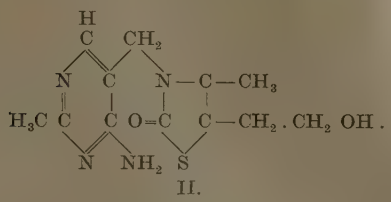
H. Wendt[5]) mißt nur in Einheiten. Er findet für Carotin 8,6 Lovibond-Gelb-Einheiten, für Vitamin A 1,4 Lovibond-Blau-Einheiten.

F. A. Ratschewski[6]) gibt an, daß außer Serum auch Blut und Liquor verwendet werden können. Man kann den Carotingehalt direkt aus der Intensität der gelben Ringe schätzen, die beim Eindampfen der Benzinlösung in Porzellanschalen übrig bleiben. Die gefundenen Werte sind stark von der Ernährung abhängig.

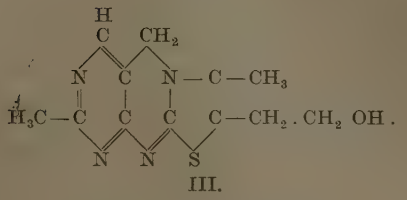


I.

[1]) Journ. Biol. Chem. **77**, 619 (1928). — [2]) Biochem. Ztschrft. **287**, 226 (1936). — [3]) a. a. O. — [4]) Klin. Wochenschrift **14**, 670 (1935). — [5]) Klin. Wochenschrift **14**, 9 (1935). — [6]) Klin. Med. (russ.) **13**, 1675 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4387 (1937)



II.



III.

Vitamin B_1 (Aneurin).

Die Formel des Vitamin B_1 ist heute gesichert (I). Die Bestimmung beruht einerseits auf der Oxydation in alkalischer Lösung zum Thiochrom (III), wobei als Zwischenprodukt ein Keton (II) entsteht, aus welchem durch Wasserabspaltung und Bildung einer Schiffschen Base das Thiochrom hervorgeht. Dieses kann vermöge seiner Fluorescenz im ultravioletten Licht (U. V.) bestimmt werden.

Andererseits kann das Aneurin in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure zu einem roten Farbstoff gekuppelt werden. Doch ist diese Reaktion nicht sehr spezifisch. H. W. Kinnersley und R. A. Peters[1]) geben eine Vorschrift, die besonders für reine Lösungen und gereinigte Extrakte geeignet ist.

Reagenzien: 1. 4,5 *g* Sulfanilsäure werden in 45 *ccm* Salzsäure (1,19) gelöst und mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt. 2. 25 *g* Natriumnitrit (90%ig) werden in 500 *ccm* Wasser gelöst. 3. Diazolösung: Je 1,5 *ccm* Lösung 1 und 2 mischt man unter Eiskühlung, nach 5 Min. setzt man nochmals 6 *ccm* Lösung 2 zu und nach weiteren 5 Min. füllt man mit Wasser auf 50 *ccm* auf (bei 0^0 8 Tage haltbar). 4. Natronlauge: 100 *ccm* n-Natronlauge werden mit 100 *ccm* einer 5,76%igen Natriumbicarbonatlösung gemischt. 5. Formaldehyd (40%ig). 6. Butylalkohol. 7. 0,005 n-Salzsäure.

0,1—0,3 *ccm* der zu untersuchenden wäßrigen, 30% Alkohol enthaltenden Lösung mit 10—20 γ Aneurin werden mit 1,25 *ccm* Natronlauge und 0,5 *ccm* Diazolösung gemischt. Frühestens nach 2 Stdn. extrahiert man 2mal mit je 2 *ccm* Butylalkohol und schüttelt die roten butylalkoholischen Extrakte 1mal mit 2 *ccm* und 2mal mit 1 *ccm* 0,005 n-Salzsäure durch. Die salzsauren Auszüge werden nötigenfalls mit 0,1 n-Salzsäure auf den p_H-Wert 6,5 gebracht, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und colorimetriert, entweder durch Vergleich mit ent-

[1]) Biochem. Journ. **32**, 1516 (1938).

sprechend angesetzten Standardlösungen oder besser nach einer Eichkurve im Stufenphotometer.

Die Vorschrift von Kinnersley und Peters wurde von V. A. Deviatnin[1]) abgeändert, weil noch andere Stoffe biogenen Ursprungs dieselbe Reaktion geben. Es erschien daher geboten, die störenden Begleitstoffe zu entfernen.

10 *g* des auszutestenden Naturproduktes werden mit 200 *ccm* Wasser von 80—90° ½ Stde. extrahiert, darauf wird zentrifugiert. 75 *ccm* Zentrifugat werden mit 20 *ccm* Quecksilberacetatlösung (25%ig, frisch) +1% Platinchloridlösung versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Der Niederschlag wird so lange mit Wasser gewaschen, bis die Kohlenhydratreaktion nach Seliwanow verschwunden ist. Der Niederschlag wird mit 95 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 1%iger Ameisensäurelösung versetzt, bis zum Sieden erhitzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Darauf filtriert man, entfernt den Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd und fällt 50 *ccm* Extrakt mit 20%iger Bleiacetatlösung völlig, schüttelt um und füllt auf 100 *ccm* auf. Nach der Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff wird das völlig klare und farblose Filtrat zur Reaktion verwendet.

6 *ccm* einer Mischung von: 100 *ccm* n-Natronlauge + 100 *ccm* 5,76%iger Natriumbicarbonatlösung, 2 *ccm* diazotierter Sulfanilsäure (0,5%ig) und 3 Tropfen Formaldehyd (40%ig) werden zu 1 *ccm* Extrakt gegeben, geschüttelt und dann 10 Min. in Wasser von 90—95° gestellt. Hierauf kann gegen einen Vergleichsansatz mit bekannter Vitaminmenge colorimetriert werden. Die Färbung ist weitaus stabiler, wenn erwärmt wird, als wenn das Reaktionsgemisch in der Kälte stehen bleibt.

I. Panschina-Trufanowa[2]) verzichtet auf die Ausschüttelung mit Butylalkohol, säuert nach der Kupplung direkt mit 0,06 *ccm* n-Schwefelsäure an und colorimetriert. Durch diese Vereinfachung gewinnt die Methode sicher nicht an Genauigkeit. Dies wird auch von W. Karrer und U. Kubli[3]) betont. Nach diesen Autoren soll nur der negative Ausfall der Diazoprobe entscheidend sein. Besser, d. h. spezifischer ist schon die Fällung mit diazotiertem Amidoacetanilid oder Amidoacetophenon.

Am besten bewährt hat sich bis jetzt die Thiochrom-Methode, die nach W. Karrer[4]) wie folgt ausgeführt wird.

1. Harn: 100 *ccm* Harn werden mit 1 *ccm* Eisessig angesäuert, mit 2 *g* Frankonit[5]) 1 Stde. gerührt oder geschüttelt, dann wird abgenutscht, worauf man mit 5 *ccm* destilliertem Wasser auswäscht, am besten im Vakuumexsiccator trocknet und das Gewicht feststellt. Vom Adsorbat wägt man je nach der zu erwartenden Menge 3mal je 10—50 *mg* ab. Zu je 10 *mg* Adsorbat gibt man 0, 1,0 und 1,5 *ccm* 1%ige Kaliumferricyanidlösung und je 3 *ccm* 15%ige Natronlauge bzw. bei dem Blindversuch ohne Oxydationsmittel 3 *ccm* 10%ige Natronlauge.

---

[1]) Compt. rend. Doklady (russ.) **4**, 76 (1936); durch Ber. ges. Physiol. **98**, 536 (1938). — [2]) Biochim. (russ.) **1**, 597 (1936). — [3]) Helv. Chimica Acta **20**, 369 (1937). — [4]) Helv. Chimica Acta **20**, 1147 (1937). — [5]) Spezial-Fullererde der Pfirschinger Mineralwerke, Kitzingen a. M.

Nun schüttelt man gelinde, aber dauernd 2 Min., gibt dann sofort 12 *ccm* Isobutylakohol hinzu, schüttelt bei geschlossenem Meßzylinder wieder 2 Min. kräftig und läßt bei Zimmertemperatur stehen, bis vollkommene Trennung der Schichten eingetreten ist.

Als Vergleichslösung nimmt man 0,2 *ccm* einer Aneurinlösung, die 5 I. E. $=10\,\gamma$ enthält. Diese werden mit 0,05 *ccm* Kaliumferricyanidlösung und 3 *ccm* 10%iger Natronlauge 2 Min. gelinde geschüttelt und dann wie oben mit 12 *ccm* Isobutanol extrahiert (Typlösung). Man erhält also vier Extrakte. Der Butylalkohol wird abgehoben, filtriert und von den klaren und farblosen Filtraten werden genau 4,00 *ccm* in Jenaer Reagensgläser gegeben; dann beobachtet man vor einer Hanauer Quarzlampe mit Nickeloxydfilter die Fluorescenz. Die Reagensgläser werden zuvor im U. V. geprüft und solche mit Eigenfluorescenz ausgeschaltet.

Wichtig ist, daß ein kleiner Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden ist, weshalb mit verschiedenen Konzentrationen gearbeitet wird. Man wählt das Glas mit der stärksten Fluorescenz; falls diese stärker als die Typlösung ist, wird so lange verdünnt, bis gleiche Fluorescenz mit bloßem Auge festgestellt wird. Aus der Verdünnung und dem Gewicht des Adsorbates läßt sich der B_1-Gehalt des Harns berechnen. Der Leerwert dient zur Kontrolle, ob außer Thiochrom noch andere fluorescierende Stoffe vorhanden sind.

2. Serum: 20 *ccm* Serum oder Plasma werden mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert; dann adsorbiert man das Aneurin an 1 *g* Frankonit. Der übrige Reaktionsverlauf ist derselbe, wie er soeben geschildert wurde.

K. Ritsert[1]) verzichtet auf die Adsorption, doch ist bei dem direkten Vergleich der Fluorescenzen eine Kompensation für die Eigenfluorescenz des Harns notwendig. Der einwandfreie Vergleich ist oft durch die unspezifische Eigenfluorescenz des Harns sehr erschwert. Es soll aber mit dieser Modifikation noch eine Bestimmung in 0,5 *ccm* Harn möglich sein.

Die fraktionierte Adsorption nach F. Widenbauer, O. Huhn und G. Becker[2]) scheint keine Vorteile zu bieten und unterscheidet sich von der Methode von Karrer nicht wesentlich.

Interessant ist dagegen der Versuch von A. Schultz, L. Atkin und C. N. Frey[3]), die die mächtige Wirkung des Vitamins B_1 auf die alkoholische Gärung als Test benutzen. Im Vergleich mit dem Rattenwachstumstest ergeben sich befriedigende Resultate. Der Versuch wird in der Warburgschen Apparatur durchgeführt ($t = 30^0$ C, 100 Ausschläge je Minute).

Zusatz B_1 *mg*	*cmm* Gas in 3 Stdn.
0,000	185
0,001	215
0,005	305
0,010	350
0,040	395
1,000	405

Nährlösung: 100 *ccm* destilliertes Wasser, 1 *g* käufliche Fleischmannhefe, 3 *g* Dextrose und künstliche Salz-Puffermischung. Der p_H-Wert ist nicht angegeben.

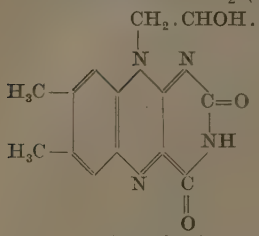
[1]) Deutsche med. Wochenschrft. **64**, 481 (1938). — [2]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **101**, 178 (1937). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 948 (1937).

Praktische Versuche sind mit dieser Methode noch nicht durchgeführt.

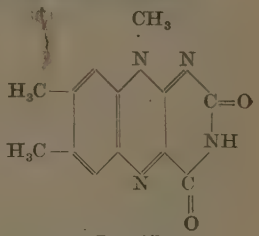
Ein neues Reagens auf Thiazole fand B. Naiman[1]). Er beobachtete, daß Thiazole mit Kaliumjodid ein empfindliches Reagens für Wismut und Antimon darstellen und umgekehrt Kalium-Wismut-Jodid ein Reagens für Aneurin und Thiazole. Es bildet sich eine orangerote Fällung, die filtriert, getrocknet und gewogen werden kann. Hefeprodukte, Weizenkeimextrakte und Orangensaft gaben solche Fällungen, die nach Zerstörung des Vitamins ausblieben.

Vitamin B_2.

Das Vitamin B_2 (Lactoflavin) hat nachstehende Konstitution:



Lactoflavin.



Lumiflavin.

Seine Bestimmung beruht entweder auf der Eigenfluorescenz des Moleküls oder auf der Fluorescenz bzw. Farbe des Lumiflavins, welches aus dem Lactoflavin bei Belichtung in alkalischer Lösung entsteht. Letztere Methode ist von R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmitt[2]) ausgearbeitet worden und wurde auch von F. Verzár, H. Hübner und L. Laszt[3]) herangezogen. Das Pflanzenmaterial oder auch Organe werden feinst zerkleinert, mit Wasser angerührt und in einem Cellophanschlauch gegen destilliertes Wasser dialysiert. Bei viermaligem Wasserwechsel und beim p_H-Wert 7,0 ist die Dialyse praktisch in 48 Stdn. beendet. Nun wird der im Cellophanschlauch befindliche Brei herausgenommen, mit 1%iger Salzsäure angesäuert und aufgekocht, wobei das vorher an Eiweiß gebundene Flavin frei wird, so daß es danach auf dieselbe Weise durch Dialyse gewonnen werden kann. Man erhält also auf diese Weise gleichzeitig eine Trennung von freiem und gebundenem Lactoflavin und kann natürlich auch in einem Arbeitsgang das gesamte Vitamin B_2 bestimmen, wenn man vor der Dialyse ansäuert und aufkocht. Ohne Aufkochen erhält man nur 90% Ausbeute. Von den Dialysaten nimmt man einen aliquoten Teil, z. B. 10 *ccm*, und versetzt mit Natronlauge, bis die Endkonzentration 0,5 n ist. Diese alkalische Lösung wird in flachen Schalen in 20—30 *cm* Abstand mit einer 600 Wattlampe 2 Stdn. belichtet, indem man durch entsprechende Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 20^0 steigt. Hiernach wird mit Essigsäure angesäuert (Verzár neutralisiert nur bis zum p_H-Wert 7,0) und mit Chloroform 3mal ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit

[1]) Science **85**, 290 (1937). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1452 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **292**, 152 (1937).

Natriumsulfat getrocknet; dann engt man auf ein passendes Volumen ein und bestimmt entweder direkt die Farbintensität im Stufenphotometer von Zeiss oder vergleicht die Fluorescenz mit einer Standardlösung. Zur direkten Colorimetrie verwendet man das Filter S 47 und findet bei 100 γ Lumiflavin in 1 *ccm* Chloroform eine Extinktion von 4,30 (nach Gstirner).

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß ein Teil des Vitamins verloren geht, und zwar sind die Verluste um so größer, je weniger vorhanden ist. Daher kann man die so gefundenen Werte nur als Mindestwerte betrachten. Gleichzeitig vorhandene braune Farbstoffe, die sehr störend wirken können, werden durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit n-Kaliumpermanganatlösung bei 15—20° zerstört. Es wird so lange Permanganat zugesetzt, bis keine Aufhellung der Permanganatfarbe mehr zu erkennen ist; dann neutralisiert man, zentrifugiert und belichtet schließlich das klare Zentrifugat direkt in alkalischer Lösung.

Die Methode der Fluorescenzmessung des Lactoflavins selbst stammt von H. v. Euler und E. Adler[1]) und H. v. Euler, E. Adler und A. Schlötzer[2]). Die zerkleinerten Gewebe werden mit der 10—20fachen Menge 80%igem Aceton 24 Stdn. ausgezogen; der Rückstand wird noch 2mal mit der 10fachen Menge 60%igem Aceton extrahiert. Danach ist das Lactoflavin fast vollständig in Lösung. Nun schüttelt man die gesammelten Acetonextrakte mit Petroläther aus, wäscht den Petroläther mit Wasser und verwendet die gesammelten wäßrigen Lösungen direkt zur Fluorescenzmessung. Man vergleicht entweder mit einer in geometrischer Reihe hergestellten Verdünnungsreihe direkt mit bloßem Auge oder im Stufenphotometer mit einem Vergleichsstandard. Die Fluorescenzintensität läßt einen Schluß auf die Größe des Flavingehaltes zu, doch bleibt unberücksichtigt, daß Beimengungen die Fluorescenzintensität beeinflussen können. So betonen Euler und Mitarbeiter, daß es sich bei dem geschilderten Verfahren nur um eine orientierende Beurteilung der Flavinkonzentration handle. Sie geben folgende Werte an:

Material	Gesamtflavingehalt in γ je Gramm Frischgewicht	Anteil an gebundenem Flavin in Prozenten des Gesamtflavingehaltes
Leber (Rind)	9—18 γ/g	70—80
Niere (Rind)	8—16 „	70—80
Corpus luteum (Rind) . .	4—8 „	70—80
Gehirn (Mensch)	2 „	70—80
Trockenunterhefe	18—21 „	70
Apozymase	16—20 „	90
Hühnerei: Eigelb	5—6 „	90—100
Eiklar	4—5 „	90—100
Kuhmilch	2—3 γ/ccm	20—25
Harn (Mensch)	0,3—0,5 „	0

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **223**, 105 (1934). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **226**, 87 (1934).

Für Hefe lagen die gefundenen Zahlen in derselben Größenordnung wie bei O. Warburg und W. Christian[1]), die ihre Werte mit der besseren spektrophotometrischen Methode gewonnen hatten.

Die Extraktion des Flavins aus zerkleinertem frischen Pflanzenmaterial erfolgt durch 1maliges Ausziehen mit der doppelten Gewichtsmenge 95%igem Alkohol und anschließend noch 2mal mit 60%igem Alkohol. Die Ansätze bleiben jeweils 20 Stdn. in der Kälte stehen. Die lipoidlöslichen Farbstoffe werden mit Petroläther oder besser Äther entfernt, dann wird der Alkohol der wäßrigen Phase im Vakuum vertrieben und — nachdem die Lösung auf 3% Salzsäure gebracht ist — 1 Stde. mit Fullererde verrührt. Aus dem Adsorbat werden die Flavine durch Pyridin-Methanol-Wasser (1:2:3) abgelöst, das Eluat wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und von kolloidal gelöster Fullererde durch Alkoholfällung befreit. Die klar filtrierte Lösung wird alsdann der fluorometrischen Schätzung oder Messung im Stufenphotometer von Zeiss unterzogen. Als Vergleich dienen Lösungen von reinem Lactoflavin mit 10,0—0,04 γ Lactoflavin im Kubikzentimeter. Enthält die Fullererde, wie es bei der Untersuchung von Spinat der Fall war, stark färbende Verunreinigungen, so können diese mit 0,5%igem Ammoniak entfernt werden. Die nachfolgende Elution mit Pyridin-Methanol ist hell und liefert eine rein grüne Fluorescenz. Es ist in jedem Fall darauf zu achten, daß die Lösungen den p_H-Wert 7 haben, da nur im Bereich dieser Reaktion das Maximum der Fluorescenz liegt.

Es werden für Pflanzen folgende Werte gefunden:

Material	Untersuchte Menge	γ Flavin je Gramm Frischgewicht
Weißkohl	200 *g*	0,5
Tomaten	200 *g*	0,5
Spinat (Preßsaft)	600 *ccm* Preßsaft aus 1 *kg* Spinat	0,8
Spinat (i. Vakuum getrocknet)	200 *g*	8—10 je Gramm Trockengewicht
Citrone (Saft)	145 *ccm*	0,03
Schale + Preßrückstand	235 *g*	0,06
Kartoffel	200 *g*	0,1
Weizen	200 *g*	0,2
Mais	200 *g*	1,0
Gras (frisch)	1 *kg*	0,5
Gras (i. Vakuum getrocknet)	1,2 *kg*	6 je Gramm Trockengewicht
Pollenstaub von Birkenkätzchen	0,7 *g*	9
Pollenstaub von Pinus montana	2 *g*	2

[1]) Biochem. Ztschrft. 266, 377 (1933).

Es sind nun noch weitere Verfahren vorgeschlagen worden, so z. B. der Vergleich mit einer Lösung von Natriumfluorescein als Standard, die aber heute keine Bedeutung mehr besitzt. Zu erwähnen ist noch, daß A. Emmerie[1]) das Lactoflavin mit Methanol extrahiert und an Bleisulfid adsorbiert, daraus wird es mit Wasser-Pyridin und Eisessig eluiert und die resultierende Lösung direkt im Stufenphotometer mit Filter S 47 oder S 45 gemessen. W. Koschara[2]) adsorbiert aus dem angesäuerten Harn mit Bleicherde, die er wieder wie Emmerie eluiert. Es wird eine Extinktion von k =1,40 für 0,005%ige Lösungen des Farbstoffes angegeben; es ist aber nicht ersichtlich, mit welchem Filter gearbeitet worden ist und für welche Schichtdicke dieser Wert gilt.

Vitamin C.

Zur Chemie des Vitamins C ist kurz folgendes zu sagen: Das eigentliche Vitamin, das γ-Lacton der freien Säure, geht leicht durch gelinde Oxydationsmittel in die Dehydroascorbinsäure über. In reinen Lösungen ist der Verbrauch an Oxydationsmittel proportional der Vitaminmenge, nicht aber in biologischem Material. Um die störenden Einflüsse auszuschalten, hat man die verschiedensten Mittel versucht. Die größte Fehlermöglichkeit liegt in der Reduktionskraft unbekannter Substanzen, deren Störung nicht ausgeschaltet werden kann.

Eine andere Fehlermöglichkeit ist das Nebeneinandervorkommen beider Vitamin C-Formen, so daß die gesamte physiologisch wirksame Vitaminmenge nicht mit einem Oxydationsmittel erfaßt werden kann. Hier gelingt die oxydimetrische Bestimmung nur nach energischer Reduktion, die durch Schwefelwasserstoff vollständig sein soll. Eine dritte Fehlerquelle ist die Zerstörung der Ascorbinsäure durch Eiweißfällungsmittel.

Die vorgeschlagenen Methoden sind deshalb meist nur für bestimmte Substrate unter definierten Bedingungen brauchbar. Bei Änderung des Substrates müssen die veränderten Bedingungen berücksichtigt werden.

Eine wirklich befriedigende und spezifische Methode zur Bestimmung des Vitamins C gibt es zur Zeit noch nicht, obschon eine Unzahl von Verfahren beschrieben worden ist, die meist auf der Reduktion eines Farbstoffes unter verschiedenen Bedingungen beruhen oder sonstige Oxydationsmittel, wie Jod oder Phosphorwolframsäure, verwenden. Zur spezifischen Bestimmung ist die Bildung des Osazons der Dehydroascorbinsäure herangezogen worden; wegen methodischer Schwierigkeiten konnte sich dieser Versuch aber nicht durchsetzen. Nach K. Hinsberg und R. Ammon[3]) gelingt der Nachweis mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin im Harn; E. C. H. J. Noyons[4]) hat dann gefunden, daß sich dieses Osazon aus alkoholischer Lösung mit Rotfärbung an Bleicherde adsorbiert, so daß an einer Bleicherdesäule noch 10 γ Osazon nachgewiesen werden können. Es wird z. B. Tomatensaftfiltrat mit 7%iger

[1]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. **7**, 244 (1938). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **232**, 101 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 77 (1938). — [4]) Acta brevia neerland. Physiol. Pharmacol. Microbiol. **7**, 79 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 614 (1937).

Salzsäure angesäuert, mit Jod oxydiert und der Ansatz nach Zugabe von Dinitrophenylhydrazin in Salzsäure 4 Tage bei 37° belassen. Danach wird das ausgefallene Osazon abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen und danach zuerst auf Aluminiumoxyd, dann auf Bleicherde adsorbiert. So konnte Vitamin C in Tomaten, Citronen und in Kartoffeln nachgewiesen werden.

Die übrigen Methoden, die sich auch zu Reihenuntersuchungen eignen, sind bereits bekannt[1]). Aus der neueren Literatur ist folgendes anzuführen: U. Bagnolesi[2]) empfiehlt für Pflanzen die jodometrische Titration, die aber nur mit Vorsicht aufzunehmen ist. I. Gál[3]) empfiehlt, das Methylenblau im Überschuß zuzusetzen und den Überschuß nachher mit $5^0/_{00}$iger Titantrichloridlösung zurückzutitrieren. Reversibel oxydierte Ascorbinsäure kann nach Behandlung mit Quecksilberacetat und Schwefelwasserstoff ebenfalls so bestimmt werden.

M. Ferrand und A. A. Policard[4]) finden mit einer ähnlichen Methode (Quecksilberacetatfällung und direkte Bestimmung ohne Fällung) zur Unterscheidung des reduzierten und des oxydierten Vitamins C, daß sich in Leber, Corpus luteum und Gehirn nur reduziertes Vitamin, in der Placenta dagegen zum Teil reversibel oxydiertes Vitamin findet. Die im Corpus luteum vorkommenden und Indophenol reduzierenden Substanzen bilden zwar mit Quecksilberacetat Niederschläge, reduzieren aber nicht Methylenblau. Die Beobachtung, daß die Oxydation der Ascorbinsäure durch Quecksilberacetat in Gegenwart von Calciumsalzen verzögert ist und die durch Quecksilberacetat in Gegenwart von Calciumsalzen oxydierte Ascorbinsäure durch Schwefelwasserstoff vollständig reduziert wird, hat V. A. Deviatnin und V. M. Iosikova[5]) veranlaßt, die Methode von A. Emmerie und Marie van Eekelen[6]) abzuändern.

Zu 4 *ccm* Blut oder Urin werden in einem Zentrifugenglas 8 *ccm* 5%ige Calciumacetatlösung zugesetzt und nach sorgfältigem Mischen noch 4 *ccm* 25%iger Quecksilberacetatlösung. Man rührt, bis die Mischung homogen ist, und zentrifugiert 5 Min. Bei Harn genügt es, wenn filtriert wird. In das Zentrifugat (Filtrat) leitet man 3—5 Min. Schwefelwasserstoff ein, entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd und nimmt dann von dem klaren Extrakt einen gewissen Teil, den man sofort nach dem Ansäuern mit 0,01 n-Dichlorphenol-indophenollösung titriert, bis eine schwache Rosafärbung endgültig bestehen bleibt. Ein Blindwert, der mit destilliertem Wasser und den Reagenzien ausgeführt wird, ist abzuziehen. Die Berechnung gründet sich darauf, daß 11,4 *ccm* der 0,01 n-Farbstofflösung von 1,00 *mg* Ascorbinsäure reduziert werden. H. Cheftel und Marie-Louise Pigeaud[7]) geben an, daß

---

[1]) K. Hinsberg und K. Lang, Klinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch, S. 435 (1938). — Vgl. diese Ztschrft. **113**, 74 (1938). — [2]) Ind. ital. Conserve aliment. **12**, 45 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2545 (1937). — [3]) Nature (London) **138**, 799 (1936). — [4]) Klin. Wochenschrft. **16**, 347 (1937). — [5]) Compt. rend. Doklady (russ.) **15**, 85 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 152 (1935). — [7]) Nature (London) **138**, 799 (1936).

man genauere Resultate erhält, wenn man bei 0° titriert, da dann die Oxydation verlangsamt ist und nur auf Ascorbinsäure bezogen werden kann.

Auf den Verlust in biologischen Substraten wird mehrfach und mit Recht hingewiesen. M. Pijonn und K. Klemperer[1]) zeigen, daß der bei den üblichen Aufarbeitungsmethoden im Blut eintretende Verlust dadurch vermieden werden kann, daß man auf je 6—7 *ccm* Blut 5 *mg* Kaliumcyanid und 10 *mg* Kaliumoxalat zusetzt. M. Demole und L. Janco[2]) haben gefunden, daß in Harnen, die relativ arm an Vitamin C sind, sehr rasch die Ascorbinsäure zerstört wird. Die ursprüngliche Reduktionskraft läßt sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder herstellen. Viel Vitamin C enthaltende Urine können dagegen nach dem Ansäuern unter Ausschluß von Licht, Luft und Wärme 6 Stdn. ihren Reduktionswert unverändert behalten. Im Zusammenhang mit diesen Befunden steht anscheinend auch, daß Zusatz von Essigsäure die Reduktionskraft von stark reduzierenden Harnen nicht erhöht, während sie bei schwach reduzierenden Harnen erhöht wird. Daher soll man in Harnen durch doppelte Bestimmung der Reduktionskraft vor und nach dem Ansäuern den Gehalt an Vitamin C genügend genau bestimmen können. Schließlich ist noch erwähnenswert, daß man nach U. Kubli[3]) Ersatzpräparate wie d-Ascorbinsäure, d-Araboascorbinsäure und l-Araboascorbinsäure nur auf Grund ihrer optischen Drehung unterscheiden kann, nicht aber analytisch. K. Hinsberg.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologische Untersuchungen. Blausäure. G. D. Elsdon und J. R. Stubbs[4]) konnten bei ihren Untersuchungen den Nachweis eingeatmeter Blausäure durch die Berlinerblau- und Rhodanreaktion im Destillat führen, welches sie durch Wasserdampfdestillation von 250 *ccm* Lungenblut erhielten.

Zur Bestimmung der Blausäure in Lösungen mittels der Titration mit Silbernitrat und Messung der entstehenden Trübung hat L. V. Wilcox[5]) einen photoelektrischen Meßapparat beschrieben, der aus zwei photoelektrischen Weston-Zellen besteht. E. T. Bartholomew und E. C. Raby[6]) haben diesen dahin verbessert, daß durch die Weston-Zellen kein Strom fließt und daher auch keine Polarisation stattfindet. Mit diesem Apparat gelingt auch die Blausäurebestimmung in trüben Lösungen durch die Titration mit Silbernitrat, und es lassen sich damit noch 0,54 γ Blausäure erfassen. Nach einer neueren Arbeit derselben Verfasser[7]) hat sich der Apparat auch bei der Bestimmung der Blausäure

[1]) Journ. clin. Invest. **16**, 443 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1608 (1937). — [2]) Schweiz. med. Wochenschrft. **67**, 578 (1937). — [3]) Pharm. Acta Helvetiae **12**, 9 (1937). — [4]) Analyst **62**, 540 (1937). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 167 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 38 (1935). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 68 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 280 (1936). — [7]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **29**, 472 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4669 (1937).

in Destillaten von maceriertem Leinsamenmehl bestens bewährt. Die Macerierung muß nur in einem geschlossenen Kolben durchgeführt werden, wobei jedoch die Temperatur keine so bedeutende Rolle spielt, da die Versuche mit Temperaturen zwischen 20 und 34° keine wesentlichen Unterschiede zeigten. Bei der Wasserdampfdestillation ist es aber besser, das Medium nicht vor der Destillation anzusäuern und das Destillat mit Bleicarbonat zu versetzen, um dadurch eine Schwärzung zu verhindern, die die Titration stört.

Die Zunahme von Restkohlenstoff und Reststickstoff im Blut ist nach den Versuchen von T. Inouye[1]) bei akutem Erstickungstod durch heftige Bewegungen und Krämpfe bedingt, denn bei sofortigem Tode der Versuchstiere durch Blausäure konnte keine Zunahme der Reststoffe beobachtet werden.

Zur Bestimmung kleiner Arsenmengen geben D. N. Chatterji, K. R. Ganguly und M. Z. Faruqi[2]) eine Arbeitsweise an. Sie zerstören 50 *g* der Substanz in einem Kjeldahl-Quarzkolben, indem sie diese mit einem Gemisch aus 8 *ccm* konz. Schwefelsäure und 2 *ccm* konz. Salpetersäure erhitzen und dabei tropfenweise Salpetersäure zufließen lassen. Nach 5—6 Stdn. ist die Zerstörung meistens beendet und man erhitzt dann bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Die letzten Reste der Stickoxyde entfernt man durch Erhitzen nach Zugabe von 10 *ccm* einer gesättigten Ammoniumoxalat- oder Harnstofflösung. Zur Reduktion des gebildeten fünfwertigen Arsens schlagen die Verfasser eine Mischung von 2 *ccm* 0,5%iger Pyrogallol-Lösung und 4 *ccm* schwefliger Säure vor, da die letztere allein nicht alles Arsen restlos reduziert. Die Bestimmung selbst führt man dann auf elektrolytischem Wege nach dem Verfahren von Marsh-Berzelius mit Platinelektroden aus.

Bei chronischen Arsenvergiftungen läßt sich der Zeitpunkt wiederholter Intoxikationen nach L. van Itallie[3]) annähernd in der Weise bestimmen, daß man in einzelnen Haarabschnitten, die man in gemessener Entfernung von der Haarwurzel entnimmt, getrennt den Arsengehalt bestimmt. Aus den verschiedenen Gehalten der einzelnen Abschnitte läßt sich annähernd der Zeitpunkt der Intoxikation feststellen. van Itallie begründet diese Methode damit, daß Arsen in größeren Mengen in den Haaren und Nägeln eingelagert wird, und da deren Wachstumsgeschwindigkeit bekannt ist, so bieten sie ein geeignetes Untersuchungsobjekt, um den Zeitpunkt der Intoxikation festzustellen.

Zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Strychnin auf pharmakologischem Wege hat K. Plum[4]) Moorkarpfen (Carassius vulgaris) benutzt, da diese Fische eine hohe Empfindlichkeit gegen Strychnin besitzen. Die Methode ist bedeutend empfindlicher als alle bis jetzt bekannten pharmakologischen Methoden und gestattet noch, 0,0001 *mg*

[1]) Biochem. Ztschrft. **289**, 172 (1937). — [2]) Journ. Indian chem. Soc. **13**, 751 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2044 (1937). — [3]) Journ. Pharm. Chim. **25**, 97 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2045 (1937). — [4]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **184**, 133 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 262 (1937).

Strychnin deutlich nachzuweisen. Nach der angegebenen Arbeitsweise bringt man die zur Untersuchung bestimmten Fische, die 4—6 *cm* lang und 1—3 *g* schwer sein sollen, innerhalb 1 Stde. von 18 auf 30° und hält sie ½ Stde. lang bei dieser Temperatur. Dann injiziert man 0,1 *ccm* der zu prüfenden Lösung je 1 *g* Fisch und hält die Tiere 15 Min. bei 30°, worauf man sie in Wasser von 18° bringt. Beginnen nach dem Einsetzen der Tiere in kaltes Wasser bei deren Beklopfen die Zuckungen, so enthalten 0,1 *ccm* der Lösung 0,00042 *mg* Strychninbase. Beginnen die Zuckungen erst nach ½ Stde., so sind 0,00031 *mg* in 0,1 *ccm* der Lösung. Treten die Zuckungen erst nach ¾ Stde. ein, so sind 0,00021 *mg* Strychnin vorhanden und bei einem Eintritt der Zuckungen nach 1 Stde. 0,0001 *mg*. Die Versuchstiere gehen dabei nicht zugrunde und können nach einigen Tagen wieder zu Versuchen benutzt werden, da ihre Empfindlichkeit gegen Strychnin nicht so rasch abnimmt; erst nach 3—4maliger Benutzung der Fische zeigt sich bei ihnen eine Abnahme der Empfindlichkeit.

Zur Bestimmung kleiner Strychninmengen in Gegenwart von Coffein, besonders im zusammengesetzten Glycerophosphat-Sirup, gibt D. C. Garratt[1]) eine Arbeitsweise an. Man löst 5 *g* Citronensäure in 50 *ccm* Sirup, macht die Lösung mit Ammoniak alkalisch und schüttelt sie 5mal mit Chloroform aus. Die Chloroformauszüge dampft man ein, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Man erhält dabei das Gewicht für Coffein und Strychnin. Den gewogenen Rückstand löst man in einer Mischung von 25 *ccm* Wasser, 1 *ccm* 25%iger Schwefelsäure und 1 *ccm* 5%iger Kaliumferrocyanidlösung; die Lösung läßt man 12 Stdn. stehen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit schwach schwefelsaurem Wasser aus. Dann spült man ihn mit je 10 *ccm* 10%igem Ammoniak, Wasser und Chloroform in einen Scheidetrichter und schüttelt 3mal mit Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge verdampft man, trocknet den Rückstand und wägt ihn.

Zum Nachweis von Extr. Belladonnae in einer Lösung, die zu einer Vergiftung geführt hatte und eigentlich Extr. Secal. cornut. enthalten sollte, gibt R. Gager[2]) die von ihm angewendete Arbeitsweise an. Von der mit Weinsäure angesäuerten Lösung wurden 30 *ccm* auf dem Wasserbad zu einem dünnen Sirup eingedampft; dann wurde mit 100 *ccm* Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde erneut eingeengt, mit absolutem Alkohol extrahiert, wieder filtriert und aus dem Filtrat der Alkohol verjagt. Der Rückstand wurde mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen; nun wurde 3mal mit je 25 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der vereinigten Chloroformlösungen wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil diente zur Prüfung auf Cornutin, während der andere aufbewahrt wurde. Da die Prüfung auf Cornutin negativ ausfiel, wurde die mit Chloroform ausgeschüttelte saure Lösung mit Natronlauge alkalisiert und 3mal mit je 25 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösungen gab eine positive Atropinreaktion nach D. Vitali[3]), die biologische Prüfung fiel jedoch negativ

[1]) Analyst **62**, 538 (1937). — [2]) Pharm. Presse **38**, 155 (1933). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **20**, 563 (1881).

aus. Aus diesem Grund wurde der zweite Teil der wäßrigen Lösung des Chloroformrückstandes zur Prüfung auf Chrysatropasäure verwendet. Er wurde mit Ammoniak versetzt, wobei eine schon bei Tageslicht sichtbare blaugrüne Fluorescenz auftrat, die im Licht der Analysen-Quarzlampe stark blaugrün aufleuchtete und auf Säurezusatz verschwand. Kontrollproben, die mit Lösungen von Extr. Belladonnae und Extr. Secal. cornut. ausgeführt wurden, ergaben, daß Extr. Secal. eine violette Fluorescenz zeigte.

Bei Todesfällen nach Injektionen von Lösungen, bestehend aus Adrenalin und Cocainersatzmitteln, ist es erforderlich, in den Resten der injizierten Lösung das Mengenverhältnis der einzelnen Stoffe festzustellen. Zur Lösung dieser Aufgabe haben R. M. Mayer und R. Berg[1]) Analysengänge für Mischungen von Adrenalin mit den Cocainersatzmitteln Novocain, Tutocain und Percain ausgearbeitet, die es ermöglichen, alle genannten Stoffe quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung des Adrenalins erfolgt auf colorimetrischem Wege und beruht auf der Blaufärbung, die Adrenalin in sodaalkalischer Lösung mit Phosphormolybdänsäure gibt. Man trennt die Substanzen in der Weise, daß man das Cocainersatzmittel in schwach salzsaurer Lösung durch Zugabe eines Überschusses einer 4—5%igen wäßrigen Lösung von Phosphormolybdänsäure ausfällt. Man trennt den Niederschlag durch Filtration ab, wäscht ihn mit schwach salzsaurem Wasser aus, wobei die Menge des Filtrates etwa 30 *ccm* betragen soll, macht das Filtrat sodaalkalisch und vergleicht die Stärke der eintretenden Blaufärbung mit der von Adrenalinlösungen bekannten Gehalts, die man ebenso behandelt. Dabei geht man am besten von einer Adrenalinlösung im Verhältnis von 1:1000 aus, von der man sich zehn- bis tausendfache Verdünnungen herstellt.

Die Bestimmung des Novocains oder Tutocains erfolgt dann bromometrisch, da beide Stoffe, nicht aber Percain, zwei Atome Brom substituieren, während zwei Atome Brom zur Bildung von Bromwasserstoff verbraucht werden. Novocain und Tutocain verbrauchen demnach für 1 Molekül 4 Atome Brom, wobei Novocain schon in der Kälte, Tutocain aber erst bei 50—60° bromiert wird. Den bei der Trennung von Adrenalin erhaltenen feuchten Niederschlag löst man ohne abzusaugen auf der Glasfritte in 15 *ccm* heißem Eisessig, nachdem man ihn erst noch kurz mit kaltem Wasser ausgewaschen hat. Dann gibt man allmählich 15 *ccm* warme 25%ige Salzsäure hinzu. Nun saugt man die gelbe Lösung durch einen tief in die Waschflasche hineinragenden Vorstoß ab, spült 3mal mit je 10 *ccm* der Eisessig-Salzsäuremischung und dann mit 50 *ccm* heißem Wasser nach und löst im Filtrat 5 *g* Ammoniumchlorid; dabei entfärbt sich die vorher gelbe Lösung. Man setzt noch 0,3—0,5 *g* Kaliumbromid hinzu, erwärmt die Lösung auf 50—60° und titriert sie gegen Methylrot mit einer genau gestellten 0,1 n-Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung oder bis zur schwachen Gelbfärbung. Bei sehr geringen Mengen verwendet man eine 0,02 n-Kaliumbromatlösung. Die Titration führt man in der Weise aus, daß man 2—3 Tropfen des Indikators zusetzt

[1]) Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Medizin **24**, 258 (1935).

und von der Bromatlösung anfangs 1—2 Tropfen/Sek. unter ständigem Umschwenken zufließen läßt; nähert sich die Titration dem Ende, so gibt man die Bromatlösung noch langsamer zu. Unter Berücksichtigung des Eigenverbrauchs des Indikators (meist 0,05 *ccm*) entspricht 1 *ccm* der 0,1 n-Bromatlösung 0,0068 *g* Novocain oder 0,00716 *g* Tutocain, mit welchen Zahlen die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Bromatlösung zu multiplizieren ist.

Percain ist als Chinolinderivat nach dieser Methode nicht bestimmbar. Zu seiner Bestimmung benutzen die Verfasser eine Wismutjodwasserstoffsäure, mit welcher Percain einen schwer löslichen Anlagerungskomplex bildet, den man mit Kaliumjodatlösung titrieren kann. Zur Herstellung des Reagenses löst man 0,5 *g* Wismutnitrat

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O\ (= 0{,}21\ g\ Bi)$$

in wenig 2 n-Salpetersäure, setzt 20 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 2,6 *g* Kaliumjodid hinzu und füllt die Lösung mit Wasser auf 200 *ccm* auf. Zur Einstellung des Reagenses bringt man 10 *ccm* davon in einen Meßkolben, setzt 20 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Salzsäure und darauf noch 0,1—0,2 *g* reinstes Cyankalium hinzu sowie wenig Stärkelösung und titriert kalt mit einer 0,1 n-Kaliumjodatlösung in derselben Weise, wie bei der Bromierung des Novocains angegeben worden ist. Zuerst tritt Blaufärbung durch freies Jod auf, die aber später wegen der Bildung von Jodcyan verschwindet. Zur Bestimmung des Percains gibt man 1—5 *ccm* der Lösung in einen 50 *ccm*-Meßkolben, versetzt mit einer gemessenen Menge des Reagenses unter kräftigem Umschütteln, wobei sich ein roter krystalliner Niederschlag bildet, und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Man läßt den Niederschlag vor Licht geschützt absitzen und filtriert dann durch ein trockenes Faltenfilter und einen trockenen Trichter in ein trockenes Gefäß. Die ersten 10 *ccm* Filtrat verwirft man, entnimmt vom restlichen Filtrat 25 *ccm* (also die Hälfte der Lösung) und titriert sie, wie bei der Einstellung des Reagenses angegeben worden ist. Sind zur Titration der Reagenslösung a *ccm* der 0,1 n-Jodatlösung und zur Titration der 25 *ccm* des Filtrats b *ccm* verbraucht, so berechnet sich der Gehalt an Percain aus der Formel $(a - 2b) \cdot 0{,}00317$, da 1 *ccm* der 0,1 n-Jodatlösung = 0,00317 *g* Percain entspricht.

Hat man Adrenalin und Percain nebeneinander zu bestimmen, so fällt man das Percain mit einem Überschuß an Phosphormolybdänsäure aus und bestimmt im Filtrat das Adrenalin. In einem zweiten Teil der Lösung bestimmt man das Percain wie angegeben.

Will man die drei Substanzen Novocain, Tutocain oder Percain gewichtsanalytisch bestimmen, so verdünnt man eine bestimmte Menge der Lösung mit Wasser auf 20—30 *ccm*, versetzt sie mit 1—2 *ccm* 2 n-Salzsäure und fällt die Substanz mit einer klaren 4—5%igen Phosphormolybdänsäurelösung, von der man in der Kälte unter Umrühren so viel zugibt, daß die überstehende Flüssigkeit gelb erscheint. Nach 1—2-stündigem Absitzenlassen filtriert man durch einen Glasfrittentiegel Nr. 4, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft, und trocknet den Niederschlag bei 95° bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des

Niederschlags ist für Novocain mit dem Faktor 0,1977, für Tutocain mit dem Faktor 0,2040 und für Percain mit dem Faktor 0,2404 zu multiplizieren, um die Menge der Substanz in der in Arbeit genommenen Flüssigkeitsmenge zu erhalten.

St. Laguna[1]) gibt an, daß er Kohlenoxyd spektroskopisch noch nach 210 Tagen in exhumierten Leichen nachweisen konnte.

Zum histochemischen Bleinachweis im Magen-Darmkanal gibt H. Schönlebe[2]) an, daß er Blei im Magen-Darmkanal bleivergifteter Meerschweinchen, nach Überführung des Bleis in Sulfid, nach dem Verfahren von F. Timm[3]) nachweisen konnte. Sowohl im Stützgewebe als auch in den meisten Zellen des Magens, in bestimmten Becherzellen des Dünndarms und in denen des Dickdarms wurde Blei gefunden. Auch funkenspektroskopisch gelang in allen Fällen der Nachweis.

Zur Identifizierung von Urinflecken durch den Nachweis von Allantoin und Allantoinsäure gibt L. Servantie[4]) ein Verfahren an. Meistens wird der Nachweis durch Bestimmung des Harnstoffs mit Xanthydrol erbracht, doch handelt es sich in diesem Fall um den Nachweis an Stuckdecken. Dazu mischt man den abgeschabten Staub mit einer Mischung von 10 *ccm* Wasser, 10 *mg* Cyankalium, 0,15 *g* Sojabohnenmehl und 5 Tropfen Chloroform; man läßt die Mischung 12 Stdn. bei 38—40° stehen, um das Allantoin in Allantoinsäure überzuführen, filtriert und klärt 5 *ccm* des Filtrats durch abwechselnde Zugabe einiger Tropfen n-Schwefelsäure und einer 5%igen Lösung von Natriumwolframat. Die geklärte Lösung zentrifugiert man, wäscht den Niederschlag mit 0,01 n-Salzsäure und füllt dann mit dieser auf 20 *ccm* auf. Von dieser Lösung erhitzt man 2 *ccm* mit 2 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin genau 2 Min. im siedenden Wasserbad, kühlt schnell ab, gibt 1,2 *ccm* konz. Salzsäure und 2 Tropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumferricyanid hinzu und füllt auf 20 *ccm* auf. Die erhaltene Lösung vergleicht man colorimetrisch mit einer in gleicher Weise behandelten Lösung von Allantoin.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Trichloräthylens benutzt Gasq[5]) eine Mischung desselben mit 50%iger Lauge und Pyridin. Der in dieser Mischung beim Erhitzen auftretende Farbton wird colorimetrisch mit einer Standardlösung von Kobaltchlorür und Kupfersulfat verglichen. Auch die thermische Zersetzung von Trichloräthylen oder Tetrachloräthan kann zur Bestimmung dienen, indem man die dabei gebildete Salzsäure in Silbernitratlösung auffängt und bestimmt. In der Arbeit werden auch noch Betrachtungen über die Giftigkeit dieser Lösungsmittel angestellt.

[1]) Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Medizin **21**, Heft 6 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2712 (1933). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **184**, 289 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 113 (1937). — [3]) Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Medizin **11**, 185 (1927). — [4]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 155 (1937). — [5]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 87 (1937).

Die Bestimmung von Quecksilber in der Luft von Arbeitsräumen, in denen Pelze mit Quecksilbernitrat behandelt worden sind, führt F. H. Goldman[1]) in nachstehender Weise aus. Man saugt eine gemessene Menge Luft durch ein Absorptionsgemisch von 100 *ccm* Alkohol-Wasser im Verhältnis von 1:3. Dann kocht man im Kjeldahlkolben den Alkohol fort, kühlt ab und zerstört die organische Substanz durch 2stündiges Erhitzen mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 4 *g* Kaliumpermanganat. Den Permanganatüberschuß entfernt man durch Zugabe von Oxalsäure. Man füllt die Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben, setzt 1 *ccm* einer 0,5%igen Kupfersulfatlösung zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Den Sulfidniederschlag suspendiert man in 5 *ccm* Wasser und löst ihn durch Einleiten von Chlor. Nach Zusatz von Oxalsäure und Ammoniumoxalat elektrolysiert man 18—24 Stdn. lang mit einem Strom von 1,3—1,5 Volt. Kupfer und Quecksilber werden so auf eine gewogene Goldkathode niedergeschlagen und in der üblichen Weise zur Wägung gebracht. Hierauf verdampft dann das Quecksilber im Wasserstoffstrom. Aus der Gewichtsdifferenz erhält man den Gehalt an Quecksilber.

Über die Technik und forensische Bedeutung des Blutalkoholnachweises nach Widmark veröffentlicht W. Neugebauer[2]) eine größere Arbeit. Was die Technik anbetrifft, so ist diese schon des öfteren besprochen worden. Zur Rücktitration der Bichromat-Schwefelsäure empfiehlt Neugebauer die Verwendung einer 0,005 n-Thiosulfatlösung, die man sich stets frisch aus einer 0,1 n-Lösung herstellen kann. Titriert wird mit einer Mikrobürette mit automatischer Nulleinstellung, bei welcher die Luft durch Vorlagerung von gelöschtem Kalk von Kohlensäure befreit wird. Auch Neugebauer macht auf die Fehler aufmerksam, die durch Anwendung von Alkohol, Äther, Jodtinktur usw. oder ähnlichen Mitteln zur Reinigung der Apparate oder der Einstichstellen bei der Blutentnahme entstehen können. Außer diesen Fehlerquellen kann aber auch ein Acetongehalt des Blutes bei Diabetikern falsche Werte vortäuschen; daher ist bei Verdacht auf Diabetes stets auch der Harn auf Aceton zu prüfen. Zur Auswertung der gefundenen Werte, die lediglich den Alkoholgehalt des Blutes angeben, ist es für forensische Zwecke oft von Wichtigkeit, die Menge des im Körper vorhandenen Alkohols zu kennen. Die Errechnung dieses Wertes geschieht mit Hilfe des Reduktionsfaktors r. Für diesen Faktor (r-Wert) werden bestimmte Zahlen angegeben, die in besonderen Fällen jedoch für einzelne Personen durch Versuche festgestellt werden müssen. Die genannten Faktoren betragen nach G. Jungmichel[3]) bei athletischer Konstitution etwa 0,76, bei asthenischer etwa 0,85 und bei pyknischer etwa 0,64. Danach errechnet sich die aufgenommene Alkoholmenge aus der Formel:

Alkoholmenge = Körpergewicht · r · Blutalkoholkonzentration in Promille.

---

[1]) Publ. Health Rep. **52**, 221 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2720 (1937). — [2]) Mikrochemie **22**, 145 (1937). — [3]) Münch. med. Wochenschrft. **82**, 365 (1935). Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Medizin; vgl. diese Ztschrft. **97**, 159 (1934).

Ferner ist auch noch öfters die Errechnung des Alkoholgehalts des Blutes zur Zeit des Unfalls wünschenswert, und zwar erfolgt diese mit Hilfe des Faktors β, der nur geringe individuelle Schwankungen zeigt. Dieser Faktor, der die Alkoholverbrennung im Körper angibt, beträgt für die Stunde $0{,}13‰$. Mit seiner Hilfe kann man daher leicht die Alkoholkonzentration des Blutes zur Zeit des Unfalls erhalten, wenn die Zeitspanne zwischen Unfall und Blutentnahme bekannt ist und dazwischen keine weitere Alkoholaufnahme stattgefunden hat. Nach erfolgtem Tod fällt die Blutalkoholkonzentration in den ersten 48 Stdn. um etwa 4—6% und ist am 4.—5. Tag um etwa 20—25% gesunken. Auf Grund der deutschen, dänischen, norwegischen und Schweizer Erfahrungen liegt die Grenze für eine gefährliche Alkoholbeeinflussung für den Motorradfahrer bei einer Blutalkoholkonzentration von $1{,}3‰$ und für den Automobilführer etwa bei $1{,}6‰$. Bei einer Konzentration von $3—3{,}5‰$ kann gelegentlich schon der Tod eintreten.

Zu der Frage, ob durch Obstgenuß eine Täuschung über den Alkoholgehalt des Blutes eintreten kann, hat H. Schückle[1]) durch Versuche festgestellt, daß nur nach Genuß sehr großer Obstmengen der Alkoholgehalt des Blutes zwischen $0{,}09—0{,}15‰$ liegt. Dieser minimale Anstieg kann aber den Wert der Methode nach E. M. P. Widmark zur Beurteilung einer Alkoholbeeinflussung nicht herabsetzen.

Zum chemisch-toxikologischen Nachweis von Thymol gibt L. Pilati[2]) eine neue Farbreaktion an. Gibt man zu einer Spur Thymol einige Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Formalin, so beobachtet man veilchenblaue Streifen, darauf eine kastanienbraune Färbung, die sich langsam vertieft. Andere Phenole geben auch Färbungen, die aber anders verlaufen; in der Originalarbeit wird eine Tabelle der verschiedenen Farben angegeben.

Um den Ertränkungsort aus dem Diatomeenbefund der Lungen festzustellen, muß man nach W. Burkhardt[3]) das prozentuale Verhältnis der in den verschiedenen Flußabschnitten vorkommenden Kieselalgen kennen. Versuche, die zu diesem Zweck an verschiedenen Flußabschnitten der Saale ausgeführt wurden, bewiesen, daß das prozentuale Verhältnis der Kieselalgen wechselt, so daß man unter Berücksichtigung der Jahreszeit mit ziemlicher Sicherheit den Ort bestimmen kann. Die zu diesem Zweck angestellten Tierversuche bestätigen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung. W. Dehio.

[1]) Wiener klin. Wochenschrft. **50**, 1150 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2044 (1937). — [2]) Boll. chim.-farm. **76**, 301 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2565 (1937). — [3]) Chem. Ztg. **60**, 816 (1936).

Berichtigung.

In Heft 3/4 dieses Bandes muß es auf Seite 127, Zeile 4 und Zeile 8 von unten heißen „0,01 *g* bzw. 0,001 *g*“ statt „0,01 *mg* bzw. 0,001 *mg*“.

In Heft 5/6 dieses Bandes muß es auf Seite 208, Zeile 2 von oben heißen „Die Dauer der Bestimmung nach Beendigung des Verbrennungsvorgangs beträgt 30 **Sek.**“ statt „Dauer der Bestimmung 30 Min.“.